

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

David Burcar

Zagreb, 2008.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

Prof. Dr. Sc. Mladen Šercer

David Burcar

Zagreb, 2008.

ZAHVALA

Zahvaljujem se:

- mentoru, prof. Dr. Sc. Mladenu Šerceru, na stručnim savjetima i pomoći prilikom izrade ovog rada.
- mentorima tvrtke ELKA, na pomoći i stručnim savjetima:
 - dipl. ing. kemije Kreši Šintiću,
 - dipl. ing. kemije Ani Bučević-Keran,
 - Katici Beljan, kemijski tehničar.
- svim kolegama koji su na bilo koji su način doprinijeli uspješnom završetku studija,
- posebna zahvala roditeljima Josipu i Gordani, te bratu Goranu i sestri Sanji, na pruženoj motivaciji, potpori i velikom razumijevanju tijekom cijelog studija.

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad radio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija na fakultetu, stručnu literaturu i raspoloživu opremu.

SAŽETAK

Diplomski rad sastoji se od osam poglavlja. U prva tri poglavlja napravljen je pregled od povijesnih trenutaka do danas. Osim toga su opisane su kaučukove smjese.

Nakon upoznavanja s kaučukovim smjesama, prešli smo na postupke dobivanja kaučukove smjese određenih svojstava s raznim dodacima, poglavlje četiri.

U poglavljima pet i šest, objašnjeni su postupci dobivanja gumenih tvorevina, a u sedmom poglavlju prikazan je provedeni eksperiment optimiranja dodataka za poboljšavanje svojstava kaučukove smjese.

Osmo poglavlje je zaključak, donesen na osnovi naučenog i provedenog istraživanja.

SADRŽAJ:

POPIS SLIKA.....	IV
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA FIZIKALNIH VELIČINA	VI
1. UVOD	1
2. POVIJESNI RAZVOJ GUMENIH TVOREVINA I POGLED U BUDUĆNOST	2
2.1. Otkriće postupka vulkanizacije(Goodyear) ¹	3
2.2. Upotreba gume u automobilske industriji (Dunlop i Michelin)	5
2.3. Pogled u budućnost	6
3. KAUČUKOVE SMJESE	8
3.1. Osnovni pojmovi (kaučuk, guma, elastomerni materijal, vulkanizat i umreživanje)	9
3.2. Priprava kaučukovih smjesa ¹⁰	10
3.3. Vrste kaučuka	11
3.3.1. Prirodni kaučuk (NR) ¹⁰	12
3.3.2. Stiren- butadienski kaučuk (SBR) ¹⁰	12
3.3.3. Etilen/propilen/dienski kaučuk (EPDM) ¹⁰	13
3.4. Dodaci za poboljšanje preradljivosti kaučukovih smjesa ¹⁰	14
3.4.1. Ojačala	14
3.4.2. Punila.....	15
3.4.3. Omekšavala.....	15
3.4.4. Umreživala.....	15
3.4.5. Ubrzavala	16
3.4.6. Aktivatori.....	16
3.4.7. Usporavala	16
4. POSTUPCI SMJEŠAVANJA KAUČUKOVIH SMJESA	17
4.1. Smješavanje na dvovaljku.....	18
4.2. Smješavanje u gnjetilici	20
4.3. Kontinuirano miješanje	22
5. PRAOBLIKOVANJE KAUČUKOVIH SMJESA	23
5.1. Ciklički postupci praobliskovanja kaučukovih smjesa	23
5.1.1. Izravno injekcijsko prešanje kaučukovih smjesa ¹⁰	23

5.1.2.	Posredno prešanje kaučukovih smjesa ¹⁰	25
5.1.3.	Injekcijsko prešanje kaučukovih smjesa ¹⁰	27
5.2.	Kontinuirani postupci praobliskovanja kaučukovih smjesa.....	28
5.2.1.	Kalandriranje ¹⁰	29
5.2.2.	Ekstrudiranje kaučukovih smjesa ¹⁰	30
6.	SVOJSTVA GUMENIH TVOREVINA ¹⁰	31
6.1.	Mehanička svojstva gumenih tvorevina.....	31
6.1.1.	Tvrdoća.....	31
6.1.2.	Rastezna i prekidna čvrstoća.....	31
6.1.3.	Otpor paranju.....	32
6.1.4.	Otpornost na trošenje	32
6.2.	Toplinska svojstva gumenih tvorevina.....	32
6.2.1.	Toplinska provodnost	32
6.2.2.	Toplinska rastezljivost.....	33
6.2.3.	Jouelov efekt	33
6.2.4.	Ovisnost mehaničkih svojstava o temperaturi.....	33
6.2.5.	Električna svojstva gumenih tvorevina.....	33
6.3.	Utjecaj okoline na svojstva gumenih tvorevina.....	34
6.4.	Kemijska svojstva gumenih tvorevina	35
7.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	36
7.1.	Ispitni materijali	36
7.1.1.	Dodaci ²²	37
7.1.2.	Peroksidi ²²	37
7.1.3.	Aktivatori ²²	38
7.2.	Oprema za izradu gumene tvorevine	38
7.2.1.	Laboratorijski dvovaljak MG-O.....	38
7.2.2.	Laboratorijska preša	40
7.3.	Oprema za ispitivanje mehaničkih svojstava kaučukove smjese	41
7.3.1.	Reometar.....	42
7.3.2.	Kidalica	42
7.3.3.	Tvrdomjer	43
7.4.	Eksperiment 1	44
7.4.1.	Ispitivanje mehaničkih svojstava (rezultati).....	45
7.4.2.	Rastezna čvrstoća i prekidno istezanje.....	45

7.4.3.	Vrijeme predumreživanja, brzina umreživanja, viskoznost, maksimum krivulje	47
7.4.4.	Tvrdoća.....	49
7.5.	Analiza rezultata.....	50
7.5.1.	Vrijeme predumreživanja	50
7.5.2.	Rastezna čvrstoća	50
7.5.3.	Prekidno istezanje	50
7.5.4.	Brzina umreživanja	51
7.5.5.	Viskoznost	51
7.5.6.	Tvrdoća.....	51
7.5.7.	Maksimum krivulje	51
7.6.	Eksperiment 2	52
7.7.	Analiza rezultata.....	59
7.7.1.	Vrijeme preumreživanja	59
7.7.2.	Rastezna čvrstoća	61
7.7.3.	Prekidno istezanje	61
7.7.4.	Brzina umreženja.....	61
7.7.5.	Viskoznost	61
7.7.6.	Tvrdoća.....	62
7.7.7.	Maksimum krivulje	62
8.	ZAKLJUČAK.....	63
9.	LITERATURA	64
10.	PRILOZI.....	66

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Christopher Columbo ²	2
Slika 2.2. Charles Marie de la Condamine ³	3
Slika 2.3. Charles Goodyear ⁴	4
Slika 2.4. Braća Michelin ⁵	5
Slika 2.5. John Boyd Dunlop ⁶	6
Slika 2.6. Kretanje svjetske proizvodnje prirodnog i sintetskog kaučuka ⁷	6
Slika 2.7. Osnovni pokazatelji poslovanja u preradi plastike i gume u RH ⁸	7
Slika 2.8. Možemo li bez gume? ⁹	7
Slika 3.1. Stablo kaučuka (Hevea brasiliensis) ¹¹	8
Slika 4.1. Tok materijala pri smješavanju kaučukovih smjesa	17
Slika 4.2. Smješavanje kaučukove smjese na dvovaljku ¹⁰	19
Slika 4.3. Dvovaljak (horizontalno postavljeni valjci) ¹³	20
Slika 4.4. Industrijska gnjetilica ¹⁴	20
Slika 4.5. Gnjetilica s lopaticama u dodiru ¹⁰	21
Slika 4.6. Gnjetilica s lopaticama u zahvatu ¹⁰	21
Slika 5.1. Klasifikacija praoblikovanja polimera ¹⁵	23
Slika 5.2. Princip izravnog prešanja ¹⁶	24
Slika 5.3. Preša za izravno prešanje ¹⁷	25
Slika 5.4 Princip posrednog prešanja ¹⁶	26
Slika 5.5. Preša za posredno prešanje ¹⁸	26
Slika 5.5. Princip injekcijskog prešanja ¹⁶	27
Slika 5.6. Preša za injekcijsko prešanje ¹⁹	28
Slika 5.6. Kalandar ²⁰	29
Slika 5.7. Presjek ekstrudera	30
Slika 5.8. Jednopusni ekstruder ²¹	30
Slika 7.1. Laboratorijski dvovaljak ²⁴	39
Slika 7.2. Laboratorijska preša ²⁵	41
Slika 7.3. Reometar ²⁵	42
Slika 7.4. Kidalica ²⁶	43
Slika 7.5. Schore-ov uređaj za ispitivanje tvrdoće ²⁶	44
Slika 7.6. Optimalne količine dodataka, Trigonox i TAC	59
Slika 7.7. Optimalne količine dodataka, 14 SFL i TAC	60

POPIS TABLICA

Tablica 3.1. Svojstva EPDM elastomera	14
Tablica 7.1. Sastav pogonski pripravljenog prvog stupnja kaučukove smjese	36
Tablica 7.2. Vrste kaučukove smjese i količine dodataka	45
Tablica 7.3. Rastezna čvrstoća	46
Tablica 7.4. Prekidno istezanje	46
Tablica 7.5. Vrijeme predumreživanja	47
Tablica 7.6. Brzina umreživanja	48
Tablica 7.7. Viskoznost	48
Tablica 7.8. Maksimum krivulje	49
Tablica 7.9. Tvrdća.....	49
Tablica 7.10. Količine dodataka 14 SFL- a i TAC-a	53
Tablica 7.11. Rezultati ispitivanja 14 SFL i TAC	55
Tablica 7.12. Količine dodataka Trigonx-a i TAC-a.	56
Tablica 7.13. Rezultati ispitivanja Trigonox i TAC	57

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA FIZIKALNIH VELIČINA

PČ – rastezna čvrstoća [MPa]

PI – prekidno istezanje [%]

Θ - temperatura [°C]

F – sila [N]

Tvrdoća [ShA]

Maksimum krivulje [mm]

Brzina umreživanja [s]

Viskoznost [mm]

Vrijeme predumreživanja [mm]

1. UVOD

Često se ističe da automobil predstavlja “krunu” (vrhunac) industrijske revolucije koja se odigrala u devetnaestom stoljeću. Kao i svaka kruna, i ova se sastoji od niza dragulja, odnosno dragocjenih pronalazaka, koji gledan svaki za sebe ima ogromnu važnost. U jedan od pronalazaka pripada i kaučukova smjesa, bez koje bi današnji svijet bio nezamisliv tj. teško je zamisliti neku ljudsku djelatnost gdje se guma ne koristi.

Ipak, put do otkrića gume do njene komercijalne upotrebe bio je vrlo dug i često praćen velikim zabudama i greškama, a također i političkim igrama te ratovima. No, paradoks je u tome što su ratovi, praćeni ogromnim patnjama i razaranjima, ustvari bili glavni poticaj za razvoj pojedinih industrijskih grana i između ostalog, proizvodnju gumenih tvorevina.¹

Guma se danas rabi u svim granama industrije, poljoprivredi, medicini, zrakoplovstvu itd. Proizvodnja i potrošnja gume, kaučuka i gumenih tvorevina iz godine u godinu raste. Kontinuirani rast proizvodnje i potrošnje dovodi do potrebe za smišljanjem novih i boljih proizvoda od gume, te razvijanjem novih smjesa sa što boljim svojstvima zbog mogućnosti daljnje preradbe i šire upotrebe.

2. POVIJESNI RAZVOJ GUMENIH TVOREVINA I POGLED U BUDUĆNOST

Beskrajna priča o gumi počela je davno. Za otkriće gume (kaučukove smjese) čovječanstvo duguje starim narodima Srednje Amerike. Arheološki nalazi potvrđuju da su Asteci i Maje još prije 2500 godina koristili kaučukovu smjesu za izradu obuće, odjeće i posuda. Oni su prvi razradili postupak prikupljanja bijelog, smolastog soka iz drveta Caa-o-chu, što u prijevodu znači žalosno drvo. Također, razvili su i tehniku prerade navedenog soka putem zagrijavanja i miješanja sa sokom jedne druge tropske biljke, čime su gumenoj tvorevini poboljšali svojstva. Brojni arheološki nalazi govore o tome da su navedeni narodi koristili i gumene lopte za ritualnu igru Tlachtli koja je podsjećala na kombinaciju suvremene košarke i nogometa. Columbo (slika 2.1) je još prilikom svog prvog puta u "Zapadnu Indiju" bio impresioniran gumenom loptom, te nekoliko komada ponio sa sobom u Europu, koja do tada nije vidjela ništa slično.¹



Slika 2.1. Christopher Columbo²

Prvo naučno proučavanje kaučuka izvršio je francuski naučnik Charles Marie de la Condamine (slika 2.2). Navedeni naučnik je 1736. godine poslan u Ekvador da izvrši mjerenje dužine longitude od jednog stupnja na ekvatoru. Tijekom ekspedicije naučnik je došao u kontakt sa narodom Chali koji je uvelike eksploatirao kaučuk i prvi je opisao viskoznu tvar koju je nazvao latex koja se dobije iz drveta *Hevea brasiliensis*. Navedeni narod mu je čak napravio torbu za optičke instrumente. La Condamine je ponio veće količine kaučuka u francusku radi ispitivanja, te je sa prijateljem napravio prve gumene

cipele. Iako su očekivanja bila velika, guma se u Europi nije dobro pokazala zbog svojih toplinskih svojstava.¹



Slika 2.2. Charles Marie de la Condamine³

Do početka 19. stoljeća otkriveno je još nekoliko značajnih primjena gume. Godine 1821. Amerikanac James Boyd je patentirao gumirano crijevo za vatrogasce. Nedugo nakon toga Englezi C. Mackintosh i T. Hancock slučajno su otkrili nešto zanimljivo. Mackintosh je otkrio da se guma lako otapa u nafti. To ga je potaklo na ideju da tada poznato otapalo za gumu (terpentin), zamjeni naftom. Guma koja je otopljena u nafti postajala bi viskozna masa. Mackintosh je koristio otpljenu gumu kao premaz između dva sloja tkanine i na taj način dobivao višeslojna gumirana platna, te od njih pravio kišne ogrtače. T. Hancock je otkrio da se ljepljenje gumiranih slojeva može postići zagrijavanjem. Osim toga Hancock je napravio stroj koji se zove mastifikator, i bio je to prvi stroj kao dio sustava za recikliranje gume i služio je da nastale otpatke gume ponovno sljepi u velike gumene blokove. Na taj način znatno je povećana efikasnost proizvodnje. Poslije toga Mackintosh i Hancock su osnovali zajedničko poduzeće i postali glavni europski proizvođači, ali i stručnjaci za preradbu kaučuka i proizvodnju gumenih tvorevina.¹

2.1. Otkriće postupka vulkanizacije(Goodyear)¹

Nakon Hancocka i Mackintosha pojavljuje se Charles Goodyear (slika 2.3) koji je bio oduševljen gumenim tvorevinama i čvrsto je vjerovao u njihovu svjetlu budućnost.

Naime cijeli je život posvetio gumi ne bi li poboljšao toplinska svojstva. Goodyear je bio toliko posvećen svom poslu, da je oblačio gumena odjela, imao gumeni štap i torbu.



Slika 2.3. Charles Goodyear⁴

No, otkriće se dogodilo sasvim slučajno godine 1839. Naime, netko je zabunom kaučukovu smjesu sa sumporom i olovom stavio u peć. U sobi se osjetio strašan smrad, te je Goodyear izbacio uzorak iz kuće na snijeg i tada primijetio da se ne mijenjaju svojstva na hladnoći, što je do tada bio najveći problem. Ponovivši postupak nekoliko puta dobio je odgovarajući postupak preradbe kaučuka pri kojem se zadržavaju svojstva, prije svega elastičnosti, ali i čvrstoće u širokom opsegu temperatura okoline. Zbog velikih dugova postupak je patentiran tek 1844. godine, ali samo u Americi. Znajući da su Mackintosh i Hancock svjetski lideri u preradbi kaučuka, Goodyear je poslao svog zastupnika Moulton-a u Englesku da im pokuša prodati postupak. Moulton je Hancocku ostavio uzorak kaučukove smjese sa sumporom zbog analize. Analizom je Hancock otkrio da je sumpor povećao toplinsku stabilnost gumene tvorevine. Odmah potom je zaštitio patent u Velikoj Britaniji ali pod svojim imenom. Hancockov prijatelj je ovaj postupak nazvao vulkanizacija, po Vulkanu, rimskom bogu vatre i metalurgije. Nakon toga uslijedile su tužbe i parnice. Goodyear je dobio u mnogim presudama, ali budući da nije imao talenta za poslovanje nikada nije profitirao na vlastitom otkriću. Najznačajnija uspomena na izuzetnog čovjeka je suvremeni gigant tvrtka Goodyear koja je osnovana 38 godina poslije njegove smrti.

Otkriće postupka vulkanizacije omogućilo je masovno korištenje kaučukovih smjesa. Iz dana u dan pojavljivali su se novi proizvodi od gume. Potražnja za prirodnim kaučukom godinama je bivala sve veća i traje do današnjih dana.

2.2. Upotreba gume u automobilskoj industriji (Dunlop i Michelin)

Na stazama povijesti našao se još jedan "trkač" kome je trebala obuća, bio je to automobil. I ovaj put mogućnost korištenja gume, kao obloge za kotače, otkrivena je sasvim "slučajno". Naime jednog zimskog podneva 1888. godine Škot John Boyd Dunlop (slika 2.5), koji je radio kao veterinar došao je kući iscrpljen poslom. Umjesto kreveta i odmora dočekala ga je buka drvenih kotača sinovog tricikla. Dunlop je toliko bio iziritiran, da počeo razmišljati što da uradi, a da sinu ne oduzme igračku. Nakon nekoliko dana kasnije došao je na ideju da zalijepi nekoliko komada gume u kolut i da na njega nalijepi ventil od gumene lopte. Zatim je napuhao kolut i ljepilom i užetom ga pričvrstio na kotače. Rezultat je bio odličan. Osim smanjenja buke i vožnja je bila udobnija. U to vrijeme u svijetu je bilo jedva stotinjak automobila, ali je bicikala bilo puno, tako da je ovaj pronalazak vrlo brzo prokrčio put do proizvođača bicikala.

Ipak Dunlop nije bio prvi koji je primjenio pneumatike na automobilima. To su učinili Francuzi, braća Edouard i Andre Michelin (slika 2.4) 1895. godine. ¹



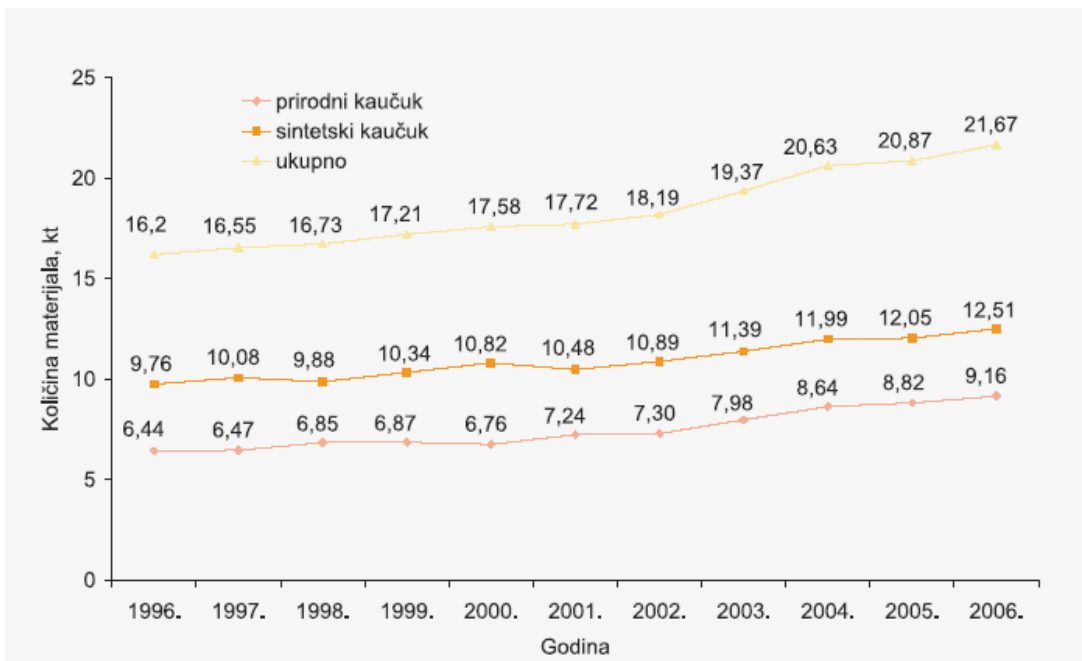
Slika 2.4. Braća Michelin⁵



Slika 2.5. John Boyd Dunlop⁶

2.3. Pogled u budućnost

Budućnost upotrebe kaučuka i gumenih tvorevina izgleda sjajno. Prirodni kaučuk s 5,92 milijuna tona godišnje čini 39 % svjetske potrošnje kaučuka od 15,14 milijuna tona godišnje. Na slici 2.6 prikazano je kretanje svjetske proizvodnje prirodnog i sintetskog kaučuka u razdoblju od 1996. do 2006. godine.



Slika 2.6. Kretanje svjetske proizvodnje prirodnog i sintetskog kaučuka⁷

Na slici 2.7 prikazano je stanje proizvodnje i poslovanja u segmentu preradbe plastike i gume u Republici Hrvatskoj. Iz slike je jasno vidljiv trend kontinuiranog rasta što je iznimno dobro, te se takav trend očekuje i u godinama koje slijede.

OSNOVNI POKAZATELJI POSLOVANJA U PRERADI PLASTIKE I GUME (DH)							
BASIC INDICATORS IN PLASTICS AND RUBBER PROCESSING							
	2000.	2001.	2002.	2003.	2004.	2005.	2006.
Proizvodnja (fizički obujam) tone Total volume of production(tonnes)	63.795	68.894	72.536	79.029	78.059	97.623	98.464
Ukupan prihod 1000 kuna Total revenues (in HRK 000)	2.383.091	2.619.335	2.659.338	3.218.001	3.395.097	3.592.621	4.055.398
Broj zaposlenih No. of employees	6.800	6.900	6.700	6.600	6.900	7.000	7.200
Indeksi industrijske proizvodnje (2000=100) Industrial output indices	100	109,7	119,0	126,0	128,1	146,3	154,3
Indeksi zaposlenosti (2000=100) Employment indices	100	101,5	98,5	97,0	101,5	102,9	105,9
Izvor: DZS i FINA, obrada: HGK Source: Central Bureau of Statistics and FINA; Compiled by: Croatian Chamber of Economy							

Slika 2.7. Osnovni pokazatelji poslovanja u preradi plastike i gume u RH⁸

Tržište prirodnog kaučuka doživjeti će nagli rast kada zemlje izložene zemljotresima shvate da sustavi za ublažavanje zemljotresa, čija su osnova gumeni amortizeri, ne samo da spašavaju živote što je daleko najvažnije već i same građevine. Kirurške rukavice bez nanosa pudera na unutarnjoj strani već su u proizvodnji. Ovakve će rukavice eliminirati problem alergija na puder. Osim toga pokušajte zamisliti automobile bez pneumatika, barem bez elemenata pnumatika ili se jednostavno osvrnite oko sebe i pogledajte da li se može bez gume (slika 2.8) . Odgovor je vrlo jednostavan, a to je NE.



Slika 2.8. Možemo li bez gume?⁹

3. KAUČUKOVE SMJESE

Guma je osobit materijal. Ni jedan drugi materijal ne pokazuje takvu elastičnost. Iz tog se razloga gumeni materijali nazivaju i elastomeri. Osim svojstva elastičnosti, elastomeri posjeduju i čitav niz drugih povoljnih svojstava. Tako npr. postoje gumeni materijali koji su nepropusni za vodu i zrak ili oni koji su postojani pri temperaturama iznad 200 °C, te su postojani i na utjecaj agresivnih medija, a ima i onih koji su savitljivi i na -100 °C.

Osnovni je sastojak kaučukove smjese prirodni (slika 3.1, stablo kaučuka) ili sintetski kaučuk. Kaučuk se smješava sa različitim dodacima i umrežava pri povišenoj temperaturi. Rjeđe se primjenjuje hladno umreživanje. Tek nakon završetka procesa umreživanja kaučukova smjesa poprima svojstvo entropijske elastičnosti kao i ostala mehanička svojstva, npr. tvrdoću, čvrstoću i istežljivost.¹⁰



Slika 3.1. Stablo kaučuka (Hevea brasiliensis)¹¹

Jedinstveno svojstvo elastičnosti kaučuka odnosno gumenih materijala (tvorevina) može se objasniti molekulnom strukturom. Svaka molekula kaučuka sastoji se od dugog lanca ponavljajućih jedinica (monomera). Lančani poredak više tisuća takvih monomera čini polimer (preciznije, polimernu tvar, polimerizat). Polimerni lanci odnosno makromolekule kaučuka zbog takve međusobne povezanosti čine ustvari minijaturnu oprugu. Prije umreživanja lanci međusobno nisu povezani već se drže relativno malim intermolekulnim silama.¹⁰

Ako se kaučuk rastezno optereti, ponaša se elastično, što znači da se nakon prestanka djelovanja opterećenja molekule vraćaju u početni položaj. Ako se, međutim, opterećenje dovoljno poveća, doći će do trajne deformacije. Kaučuk je, dakle, samo djelomično elastično, a pretežno plastično deformirljiv.

Posljedica je umreživanja stvaranje kemijskih veza između polimernih lanaca, stvaranje trodimenzionalne mreže, što ima za posljedicu malu plastičnu i veliku elastičnu sposobnost deformacije. Pri postupku smješavanja prirodnom ili sintetskom kaučuku dodaju se razni dodaci. Time se postižu potrebna toplinska i kemijska svojstva kaučukove smjese potrebna za postizanje trženih uporabnih svojstava gumenih tvorevina.¹⁰

3.1. Osnovni pojmovi (kaučuk, guma, elastomerni materijal, vulkanizat i umreživanje)

Vrlo se često kaučuk označava kao guma. Kaučuk, bilo prirodni ili sintetski, osnovni je sastojak kaučukovih smjesa. Pod pojmom kaučuk razumijeva se neumreženi polimer, prirodni ili sintetski koji nakon umreživanja postaje entropijski elastičan. Pojmovi guma i elastomerni materijal istoznačni su. Pod tim pojmovima razumijeva se umrežena kaučukova smjesa na osnovi prirodnog ili sintetskog kaučuka. Često se umjesto pojmova guma i elastomerni materijal rabi pojam vulkanizat.¹⁰

Pojmovi kaučuk, guma, elastomerni materijal definirani su DIN-om 53501¹¹:

- Kaučuk je neumrežena, ali umreživa polimerna tvar s entropijski elastičnim svojstvima pri sobnoj temperaturi. Pri višoj temperaturi i/ili pri djelovanju sile deformiranja kaučuk počinje viskozno teći tako da se pri povoljnim uvjetima može praoblikovati. Kaučuk je osnova pri proizvodnji elastomernog materijala (gume).
- Kaučuk lateks ili, jednostavnije, lateks jest kolodijalna disperzija kaučuka u vodi.
- Gume su do temperature razgradnje umreženi polimerni materijali koji su pri nižim temperaturama kruti i kruti poput stakla. Pri povišenim temperaturama ne pokazuju viskozno tečenje, dok se u području sobne temperature pa do temperature razgradnje ponašaju gumasto-elastično.

- Pod pojmom umreživanje, razumijeva se kemijsko fizikalna promjena pri kojoj pretežno plastični kaučuk prelazi u gumasto-elastično (ili čvrsto gumasto-elastično) stanje. Kemijska reakcija tijekom umreživanja nije u potpunosti razjašnjena, ali se smatra da dolazi do stvaranja mostova (veza) između pojedinih makromolekula na reakcijski sposobnim mjestima. Umreživanje se ponekad zamjenjuje pojmom vulkaniziranje, pri čemu se pod tim pojmom razumijeva ne samo umreživanje već i postupak preradbe. Prema DIN-u 53501 umreživanje se definira kao postupak pri kojem se kaučuk zbog promjene svoje strukture prevodi u stanje u kojem posjeduje elastična svojstva. Za umreživanje je potrebno umreživalo. Najstarije, danas još uvijek prevladavajuće umreživalo jest sumpor. Umreživanje se pri tome odvija tijekom više sati pri temperaturi od 140 do 150 °C. Dodavanjem raznih sastojaka brzina procesa umreživanja može se po volji podešavati. Iz tog se razloga moderni sustavi za umreživanje ne sastoje samo od sumpora već i ubrzavala, aktivatora i usporavala ako se želi spriječiti predumreženje kaučukove smjese. Umreživanje sumporom moguće je jer molekule kaučuka na stanovitom razmaku posjeduju dvostruke veze. Dvostruke veze mogu se otvoriti i time se dobiva mjesto na koje se veže sumpor. Postoje, međutim, i neki sintetski kaučuci koji ne sadrže dvostruke veze te se ne mogu umreživati sumporom. Oni se nazivaju zasićeni kaučuci, a umreživanje se postiže npr. peroksidima.¹¹

Uza sistem za umreživanje postoji niz dodataka koji se prije umreživanja smješavaju s kaučukom kako bi se postigla tražena svojstva gumenih tvorevina. Gume s udjelom sumpora do 5 % nazivaju se meke, one s udjelom sumpora od 5 do 20 % sumpora posjeduju nižu elastičnost, dok gume od 25 do 40 % sumpora nemaju svojstvo gume niti elastičnosti. To je onda tvrda guma (ebonit), koja se može rezati, piliti i polirati.¹⁰

3.2. Priprava kaučukovih smjesa¹⁰

Postupak smješavanja kaučuka i dodataka u kaučukovu smjesu vrlo je kompleksan proces i mora se podesiti prema namjeni kaučukove smjese. Uz osnovni sastojak kaučuk, kaučukove smjese sadrže mnogobrojne dodatke, npr. punila, pigmente, omekšavala, dodatke za poboljšanje prerađljivosti, dodatke za sprečavanje starenja, umreživala, ubrzavala, aktivatore, usporavala i dr. U prosjeku se svaka kaučukova smjesa sastoji od 10 do 20 dodataka.

3.3. Vrste kaučuka

Zadatak je kaučuka da obavije (ovlaži) sve dodatke. Vrsta upotrijebljenog kaučuka određuje temeljna svojstva gotovog gumenog proizvoda. Prije svega se to odnosi na postojanost, starenje, savitljivost pri nižim temperaturama kao i na ponašanje pri utjecaju raznih medija, npr. ulja, vode ili otapala. Vrsta kaučuka određuje osim toga vrijednosti mehaničkih svojstava, npr. čvrstoće i elastičnosti. Dodavanjem određenih sastojaka mogu se neka svojstva mijenjati (npr. tvrdoća) i poboljšati (npr. savitljivost pri nižim temperaturama, udarna elastičnost, toplinska postojanost). No, i tu postoje granice. Tako npr. nije moguće na osnovi prirodnog kaučuka pripremiti kaučukovu smjesu postojanu na djelovanje mineralnih ulja.¹⁰

Prema normi ISO 1629¹² različite vrste kaučuka podijeljene su u sedam skupina i označene slovima M, N, O, R, Q, T i U.

Skupina M: kaučuci sa zasićenim polimernim lancima, koji se zasnivaju na polimetilenu.

Skupina N: kaučuci s atomima dušika u polimernom lancu.

Skupina O: kaučuci s atomima kisika u polimernom lancu.

Skupina R: kaučuci s nezasićenim polimernim lancima.

Skupina Q: kaučuci sa silicijem u polimernom lancu.

Skupina T: kaučuci s atomima sumpora u polimernom lancu.

Skupina U: kaučuci s atomima ugljika, kisika i dušika u polimernom lancu.

Sintetski kaučuci mogu se podijeliti u dvije osnovne skupine:

- univerzalni, koji se rabe pri proizvodnji pneumatika i masovnih tehničkih proizvoda i
- specijalni, koji su razvijeni za posebne tehničke primjene.

Skupini univerzalnih kaučuka pripadaju npr. NR, SBR, BR i IR kaučuci. U skupinu specijalnih kaučuka ubrajaju se npr. CR, EPM, EPDM, NBR, ACM, Q kaučuci. Specijalni su kaučuci dobiveni da bi se zadovoljili zahtjevi za povišenom otpornošću na gorenje, ulja, ozon, i sl.

Prema polarnosti polimernog lanca kaučuci se dijele u dvije skupine:

- polarni i
- nepolarni.

Nepolarni kaučuk je čisti ugljikovodik koji ne sadrži polarne skupine.

Polarni kaučuci imaju u molekuli osim ugljika i vodika i druge atome ili atomne skupine.

Gumene tvorevine na osnovi polarnih kaučuka obično su postojane, za razliku od onih na osnovi nepolarnih kaučuka, na utjecaj benzina i mineralnih ulja.¹⁰

Prema zasićenosti polimernog lanca kaučuci se dijele na:

- zasićene i
- nezasićene.

Zbog velikog broja kaučukovih tvorevina i vrsta ograničiti ćemo se na najzastupljenije, te reći nešto više o njima i njihovoj upotrebi.

3.3.1. Prirodni kaučuk (NR)¹⁰

Prirodni se kaučuk dobiva iz lateksa određenih biljaka. Lateks dobiven zarezivanjem kore drveta sadrži 35 % kaučuka. Čist je prirodni kaučuk visokomolekulni ugljikovodik.

Prije postupka smješavanja potrebna se plastičnost prirodnog kaučuka postiže mastificiranjem. Kaučukove smjese na osnovi prirodnog kaučuka sadrže između ostaloga i punila, ojačala, omekšavalo, dodatke za spriječavanje starenja, umreživalo i ubrzavalo.¹⁰

NR (Natural rubber) kaučukove smjese moguće je umreživati elementarnim sumporom, tiuramdisulfidima ili organskim peroksidima.

Gumene tvorevine na osnovi prirodnog kaučuka postojane su npr. na utjecaj vode, alkohola, gkola, silikonskih ulja i masti, a nepostojane se na utjecaj mineralnih ulja i masti, alifatske i aromatske te klorirane ugljikovodike.

Primjenjuju se u proizvodnji transportnih traka, remenja, brtvi, rukavica i sl.

3.3.2. Stiren- butadienski kaučuk (SBR)¹⁰

Najprošireniji je sintetski kaučuk SBR koji u pravilu sadrži 23,5 % stirena. Za razliku od prirodnog kaučuka, SBR kaučuke nije potrebno prije smješavanja mastificirati. Smjese na osnovi SBR kaučuka sadrže punila, omekšavalo umreživalo, ubrzavalo i ojačala bez

kojih bi gumeni proizvodi imali niska mehanička svojstva. Omekšavalo je obično mineralno ulje, a ubrzavalo može biti sumpor, tiuramsulfid ili peroksid.

Uporabom ojačala postižu se vrijednosti mehaničkih svojstava poput onih kod prirodnog kaučuka, uz manju trošivost i veću toplinsku postojanost i postojanost na starenje, ali nižu elastičnost i savitljivost pri niskim temperaturama.

Dvije trećine smjesa na osnovi SBR kaučuka primjenjuju se u proizvodnji pneumatika, a preostali dio se odnosi na npr. kabelske plašteve, brtve, podne obloge i sl.

3.3.3. Etilen/propilen/diensi kučuk (EPDM)¹⁰

Terpolimer koji sačinjavaju tri monomera: etilen, propilen i jedan dien jest etilen/propilen/diensi kaučuk.

Najčešće se primjenjuju ovi dieni:

- heksadien
- diciklopentadien
- etilidennorbornen.

Zbog malog broja dvostrukih veza umreživanje je sumporom sporo, pa se umrežuje pri visokim temperaturama uz primjenu ubrzavala. Umreživanje peroksidima primjenjuje se kada se zahtijeva toplinska postojanost gumenih tvorevina. U tablici 3.1 prikazana su svojstva EPDM elastomera u funkciji različitih parametara.

Gumene tvorevine na osnovi EPDM kaučuka postoje su na utjecaj topline, starenje i agresivne medije, posjeduju dobru elastičnost, a primjenjuju se za pravljenje brtvenih profila u automobilskoj industriji, gipkih cijevi i za kabele.

Tablica 3.1. Svojstva EPDM elastomera

Karakteristike	Visoka vrijednost	Niska vrijednost
Sadržaj etilena	<ul style="list-style-type: none"> - dobra čvrstoća - tečnost pri visokim temperaturama - visok modul elastičnosti 	<ul style="list-style-type: none"> - brzo umreživanje - fleksibilnost na niskim temperaturama - mala tvrdoća
Sadržaj diena	<ul style="list-style-type: none"> - brzo umreživanje - male zaostale deformacije - visoki modul elast. 	<ul style="list-style-type: none"> - otpornost na prerano umreživanje - visoka termička stabilnost - niska tvrdoća
Molekulna masa	<ul style="list-style-type: none"> - dobra mehanička svojstva 	<ul style="list-style-type: none"> - brzo umreživanje - niska viskoznost

3.4. Dodaci za poboljšanje preradljivosti kaučukovih smjesa¹⁰

Postoji nekoliko vrsta dodataka za poboljšanje preradljivosti kaučukovih smjesa od kojih ćemo spomenuti neka značajnija. No, ne odnose se svi dodaci za poboljšanje preradljivosti, već i na postizanje boljih mehaničkih svojstava, estetskog izgleda i sl.

3.4.1. Ojačala

Ojačala i punila dodaju se kaučuku zbog omogućavanja njihove preradbe i postizanja traženih svojstava gumenog proizvoda. Ojačala imaju zadatak da poboljšaju neko svojstvo gumenog proizvoda, npr. prekidnu čvrstoću, prekidno istezanje. Ne postoji ojačalo koje istovremeno poboljšava sva svojstva. Čađa je najčešće upotrebljavano ojačalo. Uporaba čađe, međutim, omogućuje samo pravljenje proizvoda crne boje. Na tržištu postoji i čitav niz svijetlih punila i ojačala. Svijetla ojačala mogu biti anorganska (kalcij karbonat, kaolin, kalcij silikat, magnezij karbonat, silicij dioksid i cink oksid) ili organska (stirenski, kumaronski i fenolni polimerni materijali).

3.4.2. Punila

Punila su tvari koja mijenjaju neka svojstva kaučukove smjese (tvrdoća) i snižavaju cijenu, ali nemaju svojstvo ojačanja gumenog proizvoda, niti je to svojstvo primarno pri uporabi. Punila mogu biti: barij sulfat, meki kaolin, drveno brašno itd.

3.4.3. Omekšavala

Omekšavala u kaučukovoj smjesi omogućuju lakše umješavanje, i to:

- smanjenjem viskoznosti smjese smanjuje se potrebna energija smješavanja
- poboljšana je razdioba dodataka u smjesi
- povisuju se elastična svojstva gumenih proizvoda
- povisuje savitljivost pri nižim temperaturama
- snižava cijena kaučukove smjese.

Omekšavala mogu biti mineralna ulja, elastikatori, faktisi, klorirana ugljikovodična kiselina i dr.

Doziranjem do 5 % omekšavala poboljšava se preradljivost kaučukove smjese bez bitnog utjecaja na čvrstoću gumenog proizvoda. Veće količine omekšavala (do 30 %) poboljšavaju savitljivost pri niskim temperaturama, ali istovremeno bitno snižavaju i mehanička svojstva.

3.4.4. Umreživala

To su sve kemikalije koji mogu umrežiti kaučukove smjese. Kao takav, sumpor je još od otkrića Goodyeara pa sve do danas ostao najvažnije umreživalo. Umreživanje sumporom moguće je samo u slučaju kada kaučuk posjeduje dvostruke veze. Sa sumporom se mogu umreživati oni kaučuci koji u svom glavnom polimernom lancu sadrže dvostruke veze (npr. NR, IR, BR, SBR, NBR, IIR) ili se te dvostruke veze nalaze u postranim lancima (npr. EPDM).

Posljedica je uvođenja novih sintetskih kaučuka razvoj novih, bezsumpornih sustava za umreživanja.

3.4.5. Ubrzavala

Već od otkrića sumpornog umreživanja nastojalo se pronaći reakcijske tvari koje bi ubrzale reakciju umreživanja i smanjile potrebne količine sumpora. Prva ubrzavala bili su metalni oksidi (olovo oksid, cinkov oksid, magnezij oksid) ali njihovo djelovanje nije zadovoljavalo. Kvalitativni je napredak bilo otkriće organskih ubrzavala uporaba kojih je znatno skratila vrijeme umreživanja, pri čemu se smanjila i potrebna količina sumpora, a znatno su se povisila svojstva gumenog proizvoda, npr. postojanost prema starenju.

3.4.6. Aktivatori

Pod pojmom aktivatori razumijevaju se reakcijske tvari koje, dozirane u malim količinama, znatno povisuju djelotvornost ubrzavala. Najpoznatiji su aktivatori cinkov oksid i stearinska kiselina.

3.4.7. Usporavala

To su tvari koje se doziraju u malim količinama, a zadaća im je da spriječe predumreživanja kaučukove smjese, ali istovremeno ne smiju usporiti brzinu umreživanja. Pojam predumreženje odnosi se na neželjeni početak umreživanja tijekom smješavanja, skladištenja ili preradbe kaučukove smjese.

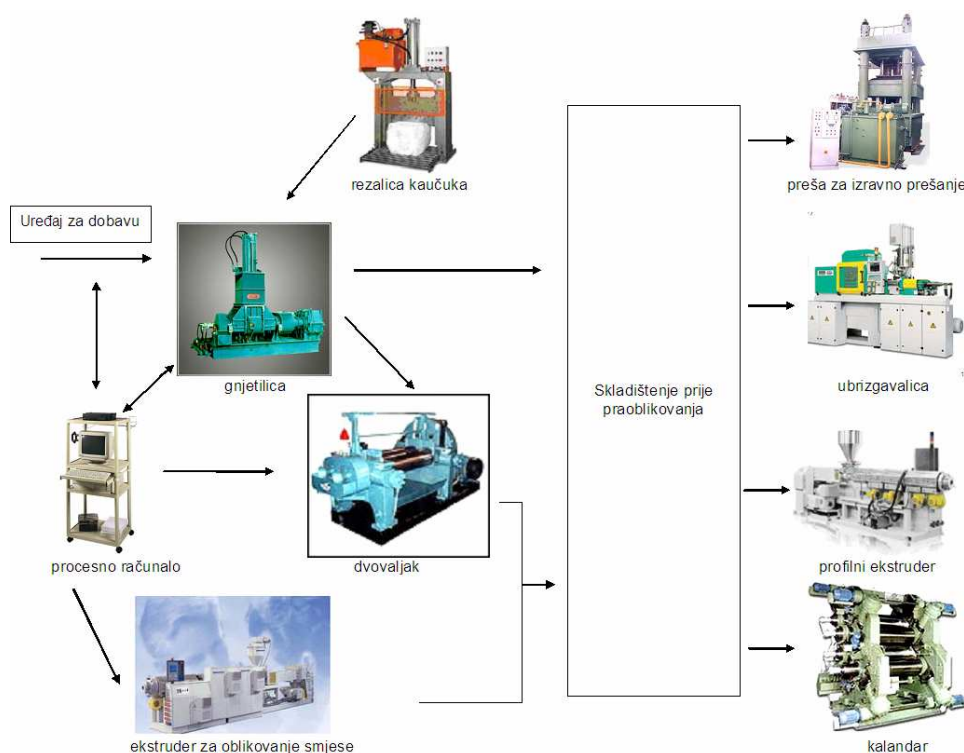
Postoji još niz drugih dodataka, no navedeni su najvažniji tj. dodaci koji se najviše koriste u industriji preradbe gumenih tvorevina.

4. POSTUPCI SMJEŠAVANJA KAUČUKOVIH SMJESA

Kaučukovu smjesu, sačinjava, kako je već spomenuto, sačinjava kaučuk i niz dodataka. Pri tome je kaučuk u obliku viskozne tvari, omekšavala su pretežno kapljevita ili pastozna, dok su ostali dodaci uobičajeno praškasti. Sve se to smješava prema unaprijed zadanoj recepturi.¹⁰

Svojstva kaučukove smjese, međutim, ne ovise o recepturi, već i o postupku smješavanja.

Slika 4.1 prikazuje tok materijala tijekom smješavanja kaučukovih smjesa.



Slika 4.1. Tok materijala pri smješavanju kaučukovih smjsa

Proizvod tih postupaka jest smjesa. Smjesa nastaje smješavanjem jednostavnijih sastojaka, koji se potom ne mogu razdvojiti fizičkim i mehaničkim postupcima. Pri smješavanju, koje je intenzivno raspršivanje čestica na približno molekularnoj razini, uvijek se razvija ili troši toplinska energija. Svojstva smjese nisu jednostavan zbroj svojstava njenih sastojaka. U smjesi postoji čvrsta veza među česticama i nema praznina.¹⁰

Prije smješavanja potrebno je odvagnuti potrebne količine kaučuka i svih dodataka ovisno o recepturi. Usprkos tome što je nužno odvagnuti i dozirati pojedine sastojke kaučukove smjese, ipak odlučujući utjecaj na kvalitetu kaučukove smjese ima postupak smješavanja na dvovaljku odnosno gnjetilici.

Posljednjih se godina, u cilju boljeg koordiniranja i lakše kontrole, postupak smješavanja kaučukovih smjesa vodi računalnim sustavima, posljedica je čega daljnje povišenje kvalitete kaučukove smjese.

Smješavanje na dvovaljku jednostupnjeviti je postupak. Nakon smješavanja u gnjetilici kaučukovu je smjesu potrebno doraditi na dvovaljku.

Nakon završetka postupka smješavanja kaučukova se smjesa skida s dvovaljka i u obliku i u obliku listova i hladi na zraku ili u vodi. Nakon završetka procesa hlađenja, najčešće nakon 24 sata, uzimaju se uzorci kaučukove smjese zbog laboratorijskog ispitivanja njenih preradbenih svojstava.

Tek po obradi rezultata ispitivanja kaučukova se smjesa ovisno o rezultatima ispitivanja, dalje prerađuje ili ne prerađuje. Samo takav postupak omogućuje osiguranje tražene kvalitete gumenih tvorevina.

Preradbeni svojstva posebno su važna za daljnji postupak preradbe, jer se često pokazuju velike razlike od šarže do šarže, što nameće potrebu odgovarajućeg podešavanja parametara preradbe.¹⁰

4.1. Smješavanje na dvovaljku

Dvovaljčane miješalice bile su u početnom razdoblju proizvodnje polimera osnovni strojevi za pripravu smjesa.

Dvovaljak se sastoji, kao što naziv kaže, od dva vodoravno, jedan iza drugoga, postavljena čelična valjka, između kojih se po volji može podešavati razmak. Valjci rotiraju u suprotnim smjerovima, različitim brzinama (tarno valjanje), prednji u odnosu na stražnji u omjeru od 1:1,1 do 1:1,5. Na taj se način osigurava bolje smično naprezanje kaučuka u rasporu, posljedica je čega intenzivnije smješavanje dodataka u kraćem vremenu.¹⁰

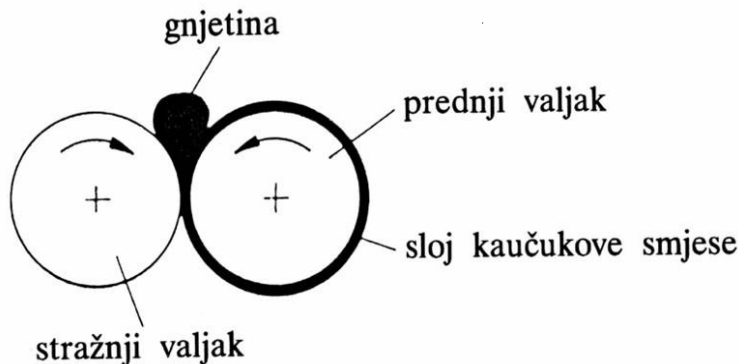
Tijekom smješavanja na dvovaljku se zbivaju tri procesa:

- mesticiranje kaučuka
- smješavanje kaučuka s dodacima
- predgrijavanje kaučukove smjese prije daljnje preradbe.

Pri tom se, zbog velikog trenja, tijekom smješavanja kaučukova smjesa zagrijava. Valjci se moraju temperirati, jer temperatura smjese uglavnom ne smije biti viša od 100 °C. Više se temperature susreću pri smješavanju aktivnih punila u smjesu.

Dvovaljak je opremljen i sigurnosnim uređajima kako valjci ne bi zahvatili ruke poslužitelja. Prašina i plinovi koji se razdvajaju tijekom smješavanja uklanjaju se s radnog mjesta ventilacijskim uređajima.

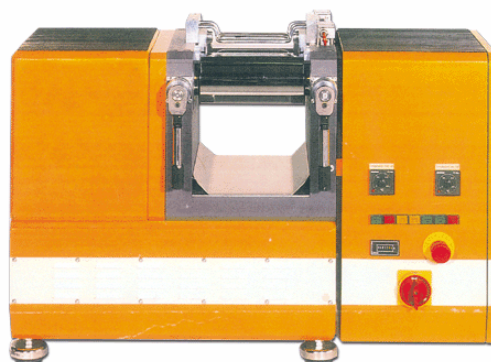
Prije početka smješavanja potrebno je podesiti razmak između valjaka. Prvo se u prostor između valjaka stavlja kaučuk koji u obliku traka obuhvaća prednji valjak i rotira s njime (slika 4.2).¹⁰



Slika 4.2. Smješavanje kaučukove smjese na dvovaljku¹⁰

Potom se prema zadanoj recepturi dodaju dodaci u gnjetinu kaučuka na ulazu u raspor između valjaka. Povećanjem količine dodataka povećava se i raspor kako bi se na ulazu osigurala ista količina gnjetine tijekom smješavanja. Smješavanje u pravilu traje 30 do 45 minuta, a ponekad i kraće ili dulje.

Na slici 4.3 prikazan je industrijski dvovaljak sa horizontalno postavljenim valjcima.



Slika 4.3. Dvovaljak (horizontalno postavljeni valjci)¹³

4.2. Smješavanje u gnjetilici

Namjena je te specifične skupine miješalica priprava srednjeviskoznih i viskoviskoznih gnjetina. Podjednako su proširene šaržne i protočne gnjetilice. Obilježje je gnjetilica da se tijekom miješanja zbiva, naizmjenično, proces stlačivanja i rasterećenja gnjetine, odatle im i naziv. Pritom je proces stlačivanja povratljiv (gnjetenje).¹⁰

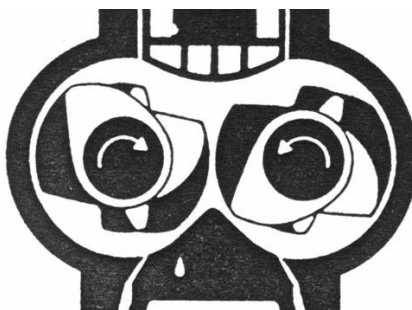
Gnjetilicu sačinjavaju temperirana komora u kojoj protusmjerno rotiraju dva rotora na kojima se nalaze lopatice. Na slici 4.4 prikazana je industrijska gnjetilica.



Slika 4.4. Industrijska gnjetilica¹⁴

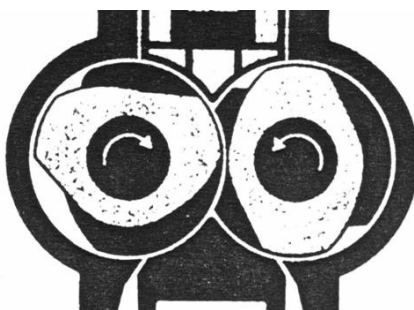
Na osnovi međusobnog položaja lopatica, gnjetilice se, usprkos postojećih razlika, mogu podijeliti u dvije velike skupine:

- gnjetilice s dodirujućim lopaticama slika 4.5:



Slika 4.5. Gnjetilica s lopaticama u dodiru¹⁰

- gnjetilice s lopaticama u zahvatu slika 4.6:



Slika 4.6. Gnjetilica s lopaticama u zahvatu¹⁰

Kod dodirujućih lopatica bolje je uvlačenje kaučukove smjese i lakše se prazni komora gnjetilice nakon smješavanja, ali se ne postiže homogenost smjese kao u slučaju lopatica koje su u zahvatu, tako da se potrebni stupanj disperzije postiže doradom na dvovaljku.

Kod tipova s lopaticama u zahvatu smjesa se više rastezno deformira, pa se postiže i ujednačeniji raspored temperatura u smjesi.

U oba slučaja za održavanje propisane temperature smjese temperiraju se i komora gnjetilice i rotori.¹⁰

4.3. Kontinuirano miješanje

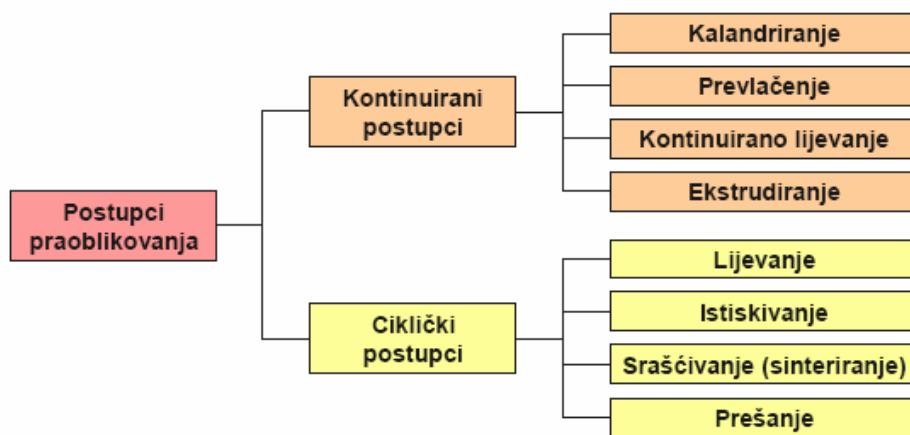
Posljednjih je godina razvijeno više vrsta kontinuiranih miješalica. Uvođenje takve opreme za miješanje dvojbeno je sve tako dugo dok se oblik ulazne sirovine ne prilagodi načelu rada pojedine kontinuirane miješalice.¹⁰

Razvijeno je više načina kontinuiranog miješanja, spomenut ćemo neka od njih:

- EVK postupak- pri tom je postupku riječ o ekstruderu za kontinuirano miješanje, a koji se od uobičajenih ekstrudera razlikuje po tome što posebna konstrukcija pužnog vijka omogućuje miješanje i gnjetenje kaučukove smjese.
- Troesterov pužni vijak- Troester je razvio pužni vijak za podtlačne ekstrudere. Geometriju pužnog vijka sačinjavaju zone za miješanje i smično tečenje kaučukove taljevine.
- Mailleferov način miješanja- komora Farell Bridge kontinuirane miješalice u obliku produljena je s dva rotora za miješanje. Rotori su u obliku pužnog vijka.

5. PRAOBLIKOVANJE KAUČUKOVIH SMJESA

Postupci praoblikovanja polimera tj. duromera, elastomera i elastoplastomera dijele se na kontinuirane i cikličke. Pri tome se u kontinuirane postupke ubrajaju ekstrudiranje i kalandriranje, a u cikličke izravno i posredno te injekcijsko prešanje, a osim toga i puhanje. Na slici 5.1 prikazana je klasifikacija postupaka praoblikovanja polimera.¹⁰



Slika 5.1. Klasifikacija praoblikovanja polimera¹⁵

Postupci praoblikovanja kaučukovih smjesa mogu se podijeliti u dvije skupine:

- postupci praoblikovanja uz istovremeno umreživanje kaučukove smjese
- postupci praoblikovanja kojima se oblikuju neumreženi poluproizvodi koji se potom umrežuju u odvojenim procesima u gotove gumene proizvode.

Postupci prešanja ubrajaju se u skupinu postupaka praoblikovanja uz istovremeno umreživanje kaučukove smjese, što je reakcijska preradba.

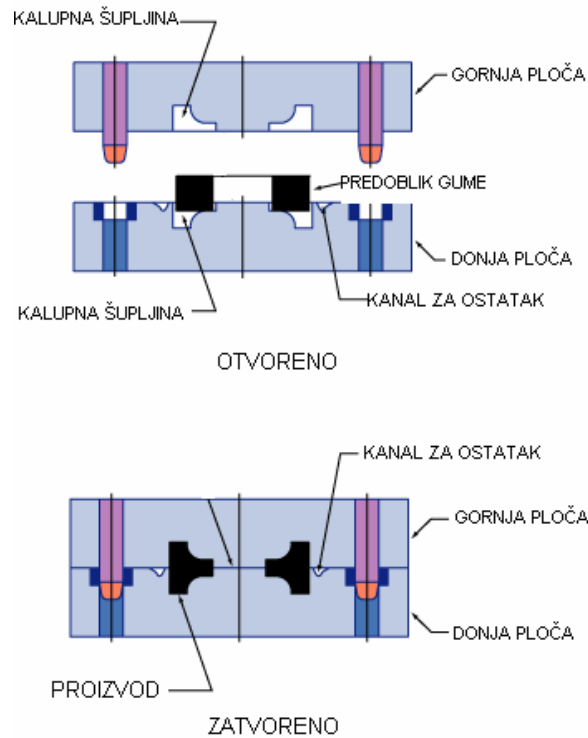
5.1. Ciklički postupci praoblikovanja kaučukovih smjesa

Kao što smo ranije spomenuli među cikličke postupke praoblikovanja pripadaju izravno, posredno i injekcijsko prešanje koji su između ostaloga i najvažniji ciklički postupci.

5.1.1. Izravno injekcijsko prešanje kaučukovih smjesa¹⁰

Izravno prešanje najstariji je i najjednostavniji ciklički postupak praoblikovanja kaučukovih smjesa.

Na slici 5.2 prikazana je princip rada preše za izravno prešanje, a na slici 5.3 preša za izravno prešanje.



Slika 5.2. Princip izravnog prešanja¹⁶

Prednosti postupka izravnog prešanja:

- jeftini i jednostavni kalupi, što omogućuje relativno jeftinu proizvodnju gumenih proizvoda u malim serijama
- mogućnost proizvodnje gumenih tvorevina složene geometrije za koje ne postoji mogućnost automatizacije kalupa
- proizvodi su bez vidljivog otiska ušća.

Nedostaci postupka izravnog prešanja:

- nejednolika količina protoka, što može nepovoljno utjecati na dimenzijsku stabilnost gumenog proizvoda
- postupak zahtjeva velik broj faza proizvodnje gumenog proizvoda.

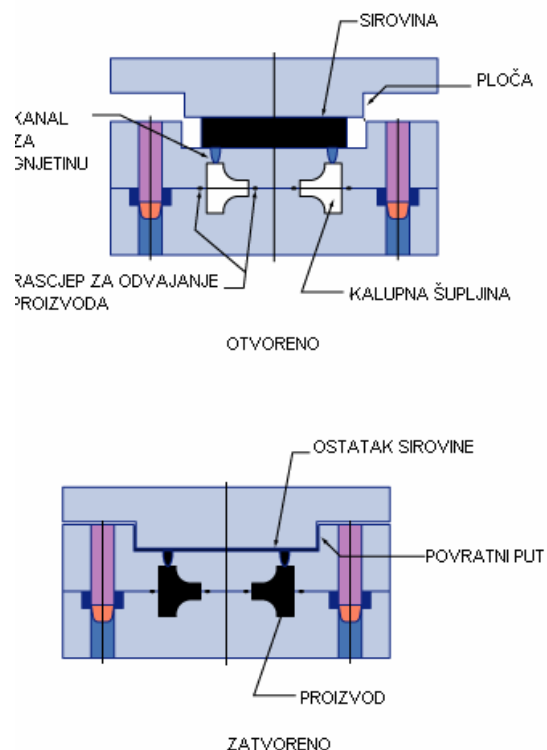


Slika 5.3. Preša za izravno prešanje¹⁷

Usprkos navedenom, izravnim se prešanjem i danas izrađuju mnogobrojni gumeni proizvodi, npr. čepovi, membrane, odbojnici i sl.

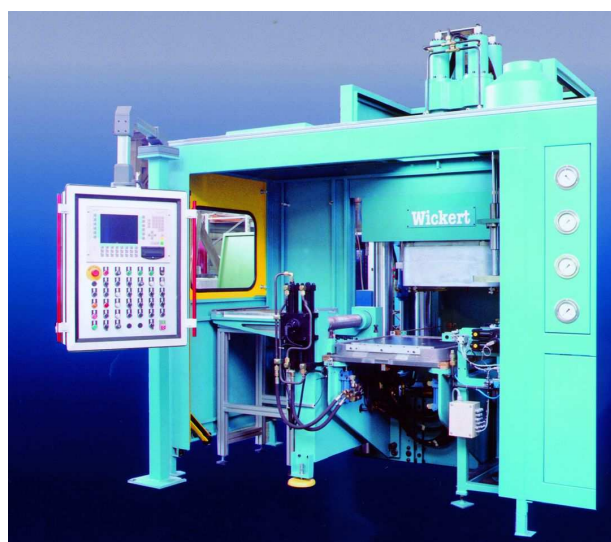
5.1.2. Posredno prešanje kaučukovih smjesa¹⁰

Izravno prešanje kaučukovih smjesa obilježeno je brojnim nedostacima (npr. nemogućnost točnog doziranja, potreba za otplinjavanjem kalupne šupljine itd.), a njihovo djelomično uklanjanje omogućuje posredno prešanje. Na slici 5.4 prikazan je princip rada preše za posredno prešanje. Posrednim prešanjem postižu se bolja svojstva i povisuje dimenzijska stabilnost otpreska uz istovremeno skraćivanje ciklusa. Moguće je i uklapanje osjetljivih metalnih dijelova, a manji je i srh.¹⁰



Slika 5.4 Princip posrednog prešanja¹⁶

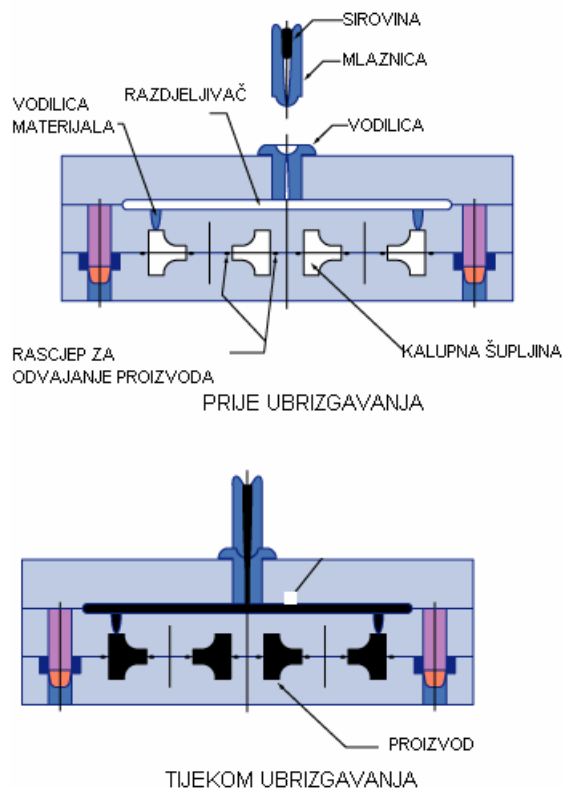
Posredno prešanje ciklički je postupak praoblikovanja ubrizgavanjem kaučukove smjese potrebne smične viskoznosti iz komore za ubrizgavanje u temperiranu kalupnu šupljinu. Tvorevina, otpresak, postaje umreživanjem podobna za postiskivanje iz kalupne šupljine. Na slici 5.5 prikazana je preša za posredno prešanje.



Slika 5.5. Preša za posredno prešanje¹⁸

5.1.3. Injekcijsko prešanje kaučukovih smjesa¹⁰

Injekcijsko prešanje kaučukovih smjesa najprošireniji je ciklički postupak preradbe polimera. Njime se prerađuju polimeri u stanju taljevine (plastomeri, elastomeri i čvrsti duromeri) te niskoviskozne tvari (reakcijsko injekcijsko prešanje PUR integralnih pjena ili injekcijsko prešanje kapljevitih epoksida). Na slici 5.5 prikazan princip rada injekcijskog prešanja.



Slika 5.5. Princip injekcijskog prešanja¹⁶

Plastomeri su bili prvi koji su se započeli prerađivati injekcijskim prešanjem.

Brzi razvoj injekcijskog prešanja kaučukovih smjesa tumači se prednostima samog postupka u odnosu na postupak izravnog ili posrednog prešanja i to:

- kaučukova smjesa ne mora biti u obliku sirovca
- nepotreban je transport i međusklađištenje sirovaca
- nije potrebno ulagati sirovce u kalupnu šupljinu
- kraće vrijeme umreživanja
- povišena kvaliteta proizvoda

- može se spriječiti stvaranje srha
- mogućnost postizanja oblika proizvoda koji se ne može postići drugim postupcima preradbe.



Slika 5.6. Preša za injekcijsko prešanje¹⁹

Danas se injekcijskim prešanjem proizvode gumene tvorevine mase od 10 g do 10 kg, no prototipovi postrojenja za proizvodnju gumenih tvorevina mase od 20 do 100 kg već postoje, dok se donja granica pomiče na gumene tvorevine mase 0,5 g koji se proizvode automatski uz ciklus od dvije sekunde.

Novi proizvodni pogoni moraju se projektirati tako da omoguće ekonomičnu proizvodnju uz minimalan utrošak energije.

5.2. Kontinuirani postupci praoblikovanja kaučukovih smjesa

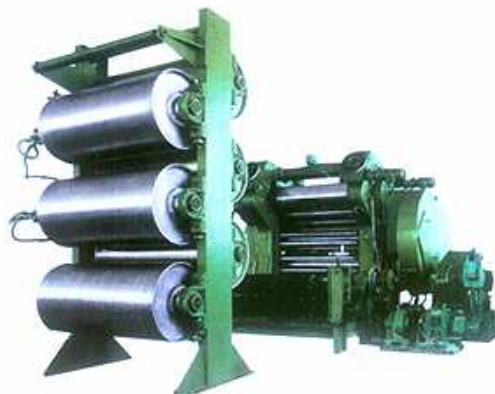
Od kontinuiranih postupaka kaučukovih smjesa najvažniji, a ujedno i najzastupljeniji postupci su kalandriranje i ekstrudiranje. Na slici 5.2 prikazan je, između ostalog i udio ekstrudiranja u preradi polimera.

5.2.1. Kalandriranje¹⁰

Kalandriranje kaučukovih smjesa kontinuirani je postupak pravljenja beskonačnih traka praoblikovanjem visokoviskoznog kapljastog polimera njegovim propuštanjem između parova valjka kalandra s podesivim rasporedom. Pri tome valjci gnjete polimer. Na slici 5.6 prikazan je kalendar. Kalendar može imati postavljene valjke u obliku slova I, F, S, Z i L.

Tvorevina: kalandrat u obliku traka (poluproizvod), nastaje očvršćivanjem procesima geliranja i hlađenja, hlađenja ili umreživanja.

Kontroliraju se dvije izmjere. Postupak je vrlo star. Nakon što su se čitavo stoljeće kalandrirale kaučukove smjese, započelo se 1937. godine i s kalandriranjem plastomera.



Slika 5.6. Kalendar²⁰

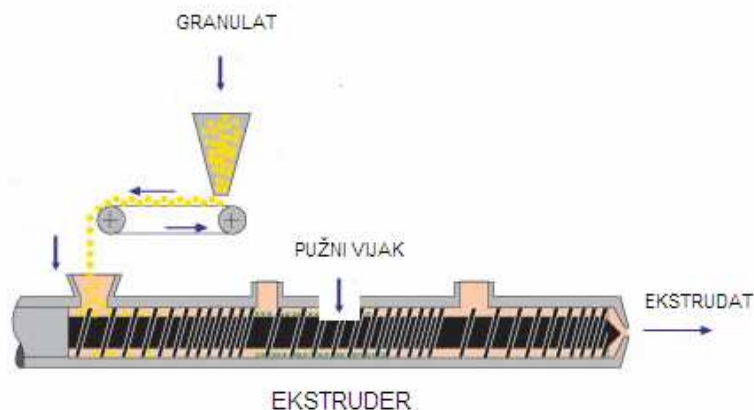
Osim smjesa od prirodnog i sintetskog kaučuka, kalandriraju se i plastomeri. Pretežno kruti i savitljivi (tvrdi ili meki) poli(vinil-klorid), kopolimeri vinil-klorida, vinil-acetata i celuloznog acetata, te polistiren i polietilen.

Prema svojoj debljini kalandrirani se trakovi razvrstavaju na filmove do 0,2 mm, folije (od 0,2 do 2 mm) i ploče (preko 2 mm).

5.2.2. Ekstrudiranje kaučukovih smjesa¹⁰

Ekstrudiranje je najprošireniji postupak preradbe polimernih materijala. Osnovna načela ekstrudiranja poznata su već gotovo dva stoljeća.

Ekstrudiranjem se izrađuju tzv. beskonačni proizvodi ili poluproizvodi (ekstrudati) tj. oni u kojih su određene dvije izmjere (npr. visina i širina).¹⁰ Na slici 5.7 prikazan je presjek ekstrudera.



Slika 5.7. Presjek ekstrudera

Ekstrudiranje je postupak kontinuiranog praoblikovanja potiskivanjem viskoznog polimera kroz mlaznicu. Istisnuti polimer očvršćuje u tvorevinu ekstrudat hlađenjem, polimeriziranjem i/ili umreživanjem. Ekstrudat se slaže ili namotava. Kontroliraju se dvije izmjere. Na slici 5.8 prikazan je jednopužni ekstruder.



Slika 5.8. Jednopužni ekstruder²¹

6. SVOJSTVA GUMENIH TVOREVINA¹⁰

Značajka je gumenih tvorevina široko područje svojstava i mogućnost njihova podešavanja različitim uporabnim zahtjevima. Iz tog je razloga sve veća i njihova primjena za konstrukcijske svrhe.

Svojstva gumenih tvorevina mogu se podijeliti u ove najvažnije skupine:

- mehanička
- toplinska
- električna.

6.1. Mehanička svojstva gumenih tvorevina

Pri definiranju mehaničkih svojstava u obzir ćemo uzeti samo neka najvažnija, kao što su tvrdoća, rastezna čvrstoća, prekidno istezanje, otpor paranju i otpornost na trošenje.

6.1.1. Tvrdoća

Pod tvrdoćom se razumijeva otpor jednog tijela prodiranju drugog, tvrdog tijela određenog oblika pri zadanoj pritisknoj sili.

Tvrdoća gume mjeri se tvrdomjerima, a rezultat mjerenja izražava se u Shore ili RHD (rubber hardness degree) jedinicama. Skala je podijeljena od 0 do 100, pri čemu 0 odgovara najnižoj, a 100 najvišoj tvrdoći.

6.1.2. Rastezna i prekidna čvrstoća

Rastezna čvrstoća jest naprezanje koje izaziva maksimalna sila na početnu ploštinu presjeka.

Prekidna čvrstoća jest naprezanje koje izaziva prekidna sila na početnu ploštinu presjeka. Vrijednosti čvrstoća izražavaju se u N/mm².

U nastavku su spomenute još neka mehanička svojstva kako bi imali cjelokupan pregled.

6.1.3. Otpor paranju

Sila kojom se gumeno tijelo sa zarezom opire daljnjem paranju označava se kao otpor paranju.

Izražava se prema dvije norme po DIN-u, pokus sa vrpcom (DIN 53507) i pokus pod kutom prema Gravesu (DIN 53515). Metode se razlikuju prema obliku ispitne epruvete.

6.1.4. Otpornost na trošenje

Trošivost jest otpornost gumenog tijela prema odnošenju čestica površine tarnog para zbog trošenja.

Ispitno se tijelo opterećuje masom od 1 kg i naliježe na valjak obložen brusnim papirom. Put trošenja zbog trenja iznosi 40 m. Mjeri se volumen odnešenih čestica koji služi kao mjera trošenja, a izražava se u mm.

6.2. Toplinska svojstva gumenih tvorevina

Od velikoga broja toplinskih svojstava gumenih tvorevina najvažnija su slijedeća:

- toplinska provodnost
- toplinska rastezljivost
- Jouelov efekt.

Za primjenu je važno poznavanje ovisnosti mehaničkih svojstava o temperaturi.

6.2.1. Toplinska provodnost

Toplinska provodnost gumenih tvorevina različita je, a ovisi o količini i provodnosti pojedinih sastojaka kaučukove smjese.

Općenito se može kazati da je guma loš vodič topline. Posljedica akumulacije topline može bitno pogoršati svojstva gume u tolikoj mjeri koja dovodi do njene neupotrebljivosti, stoga toplinu koja nastaje pri vibracijama, savijanju ili trenju gumenih tvorevina treba stalno odvoditi.

6.2.2. Toplinska rastezljivost

Toplinska rastezljivost ovisna je o svojstvima kaučukove smjese, prvenstveno o punilima i ojačalima. Posljedica je toga skupljanje gumene tvorevina tijekom hlađenja, što treba uzeti u obzir pri konstruiranju kalupa.

6.2.3. Jouelov efekt

Optereti li se gumena traka utegom i zatim zagrije, ona se skuplja i podiže uteg. Ta je pojava poznata pod nazivom entropijska elastičnost ili Jouelov efekt.

Nasuprot tome, zagrije li se neopterećena gumena traka, ona se rasteže. Jouelov efekt javlja se samo onda kada je gumena tvorevina opterećena i potom se zagrije.

6.2.4. Ovisnost mehaničkih svojstava o temperaturi

Okoline znatno utječe na mehanička svojstva gumenih tvorevina. Pri niskim temperaturama gumena tvorevina otvrdnjava i znatno gubi na elastičnosti. Pri vrlo niskim temperaturama, ovisno o vrsti kaučuka i dodacima pri temperaturama obično od -10 do -90 °C, gumena tvorevina postaje krta poput stakla. Povišenjem temperature gumena tvorevina ponovno poprima gumasto-elastična svojstva.

Zagrije li se gumena tvorevina kratkotrajno do temperature od 100 °C, postaje mekša i elastičnija, a hlađenjem na sobnu temperaturu zadržava prvobitna svojstva. Ako se gumena tvorevina nalazi dulje vrijeme na povišenoj temperaturi dolazi do ireverzibilnog otvrdnjavanja, koje je posljedica mijenjanja mehaničkih svojstava. Posljedica su toga i maksimalne uporabne temperature gumenih tvorevina pojedinih vrsta kaučukovih smjesa.

6.2.5. Električna svojstva gumenih tvorevina

Samo su polimeri velike električne otpornosti, npr. od 10^{15} do 10^{16} Ωcm, pogodni za električnu izolaciju.

Električna svojstva gumenih tvorevina ne ovise samo o vrsti upotrijebljenog kaučuka već i o vrsti i količini dodataka, u prvom redu omekšavala i punila. Pri izboru

omekšavala prednost se daje jako viskoznim mineralnim uljima umjesto esterskim omekšavalima koja znatno snizuju električnu otpornost gumenih tvorevina. Dodatak većih količina poluvodljivih čađa opravdan je samo onda kada se želi načiniti poluvodljiva gumena tvorevina.

Poluvodljive gumene tvorevine postižu se i upotrebom polarnih kaučuka, npr. NBR i CR. Porastom temperature opada električna otpornost gumenih tvorevina.

6.3. Utjecaj okoline na svojstva gumenih tvorevina

Tijekom skladištenja ili uporabe gumenih tvorevina može doći do njihovih strukturnih promjena, posljedica čega može biti i daljnja neupotrebljivost. Te promjene obuhvaćene su zajedničkim pojmom "starenje gume".

Pod tim se pojmom razumijeva postupna razgradnja gumene tvorevine zbog djelovanja kisika, ozona, svjetla, topline, vlage i sl. Posljedica svih tih pojedinačnih ili najčešće kombiniranih djelovanja jest snižavanje uporabnih svojstava gumene tvorevine. Istovremena izloženost gumene tvorevine statičkom ili dinamičkom naprezanju ubrzava proces starenja.

Tijekom uporabe gumene tvorevine mogu biti izložene i utjecaju mikroorganizama i makroorganizama.

Starenje gumenih tvorevina karakteriziraju:

- pojava orijentalnih napuklina na površini
- pojava neorijentiranih napuklina i smežuranost površine
- kretanje i gubljenje površinskog sjaja
- ljepljivost površine
- omekšavanje ili otvrdnjavanje
- sniženje prekidne čvrstoće, istezanja i žilavosti i sl.

Sve spomenute promjene izrazitije su u gumenih tvorevina na osnovi kaučuka koji u svom polimernom lancu posjeduju dvostruke veze.

6.4. Kemijska svojstva gumenih tvorevina

Veći broj gumenih tvorevina, npr. brtve, cijevi, kabeli i sl. dolaze tijekom uporabe u dodir s najrazličitijim medijima.

Između ostalih to su:

- mineralna ulja
- silikonska ulja
- masti za podmazivanje
- teško zapaljive hidraulične tekućine
- pogonska goriva
- organska otapala i dr.

Dodirni mediji, bez obzira na to jesu li to plinovi, pare ili kapljevine, na gumenu tvorevinu mogu djelovati fizički ili kemijski. Tijekom fizičkog djelovanja zbivaju se istovremeno upijanje medija u gumenu tvorevinu i izlučivanje topivih sastojaka iz gumene tvorevine. Rezultat je tih zbivanja bubrenje odnosno skupljanje gumene tvorevine. Pri tom valja imati na umu da je posljedica svake promjene volumena promjena mehaničkih svojstava gumene tvorevine.

Pod kemijskim djelovanjem razumijeva se kemijska reakcija medija s gumenom tvorevinom koja pri tome ili povisuje stupanj umreženja ili se razgrađuje.

Postojanost gumene tvorevine na utjecaj medija prvenstveno ovisi o vrsti upotrijebljenog kaučuka.

7. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj diplomskog rada je optimizacija količine sredstava za umreženje, mjerenjem promjene nekih svojstava gume različitih sastava. Mijenjanje svojstava postigli smo kombiniranjem dodataka (umrežavala i aktivatora). Optimizacija se vrši na osnovi dobivenih rezultata ispitivanja. Zbog velikog broja mogućnosti ograničili smo se na šest kombinacija, koje se najčešće koriste u proizvodnji kabela, kao polaznom točkom. Prilikom izvođenja pokusa koristili smo se opremom tvrtke. Zbog pojednostavljenja upotrebljavao se već pogonski pripravljeni prvi stupanj kaučukove smjese (umiješani svi dodaci osim onih koji utječu na umreženje. U nastavku će biti opisane sve vrste dodataka, te oprema na kojoj su vršena ispitivanja.

7.1. Ispitni materijali

Kako je već spomenuto u uvodu pokusa, ispitni materijal je guma tj., kaučukova smjesa na osnovi EPDM kaučuka, kako je već spomenuto pogonski pripravljeni prvi stupanj. U tablici 7.1 prikazan je sastav navedene kaučukove smjese. Gumene tvorevine na osnovi EPDM kaučuka postoje su na utjecaj topline, starenje i agresivne medije, posjeduju dobru elastičnost, a primjenjuju se za pravljenje brtvenih profila u automobilske industriji, gipkih cijevi i za kabele.

Tablica 7.1. Sastav pogonski pripravljenog prvog stupnja kaučukove smjese

<i>Trgovačko ime materijala</i>	<i>Količina (phr)</i>
<i>BUNA EPG 3963</i>	<i>130,00</i>
<i>POLESTAR 200 R</i>	<i>150,00</i>
<i>CINKOVO BJELILO ZELENI PEČAT</i>	<i>5,00</i>
<i>PARAFIN TT 50</i>	<i>3,50</i>
<i>RALOX TMQ</i>	<i>1,10</i>
<i>SILANOGRAN HVS- 50</i>	<i>1,30</i>

7.1.1. Dodaci²²

Prema definiciji DIN 8580²³, dodaci se ubrajaju u bezoblične tvari, što je skupni naziv za tvari u obliku plina, kapljevina, praška, vlakana i sl.

Postoji nekoliko vrsta dodataka:

- modifikatori mehaničkih svojstava- u tu skupinu dodataka ubrajaju se omekšavala, dodaci za povišenje žilavosti, punila, prijanjala i ojačavala (vlakna, viskeri, organska i anorganska ojačavala, celuloza, čađa)
- modifikatori površinskih svojstava- vanjska maziva, regulatori adhezivnosti, antistatici, dodaci za smanjenje neravnina na površini
- modifikatori optičkih svojstava- boja, pigmenti, strukturizatori
- dodaci za produljenje trajnosti (postojanosti) proizvoda- svjetlosni stabilizatori, antioksidansi, biocidi
- reakcijske tvari- u reakcijske tvari ubrajaju se pjenila, tvari za smanjenje gorivosti i umreživala.

Prilikom izrade gumene tvorevine za ispitivanje od ranije navedenih dodataka koristili smo se REAKCIJSKOM TVARI, točnije organskim peroksidima.

7.1.2. Peroksidi²²

U suvremenoj preradbi polimernih materijala važan su dodatak peroksidi koji služe za umreživanje.

Organski peroksid formalno su derivati vodikova peroksida kod kojega su atomi vodika zamijenjeni organskim skupinama. Kod toga se zadržava peroksidna skupina . zbog labilnosti veze između dva atoma kisika, moguća je tehnički najvažnija reakcija, raspadanje na radikale.

Stvaranjem radikala pri cijepanju veze između dva kisika dolazi do iniciranja radikalne polimerizacije monomera. Raspadanje peroksida nastaje djelovanjem topline ili svjetla.

Kod rada s peroksidima valja voditi računa o:

- vrlo čistom skladištenju, posebno treba spriječiti izravno miješanje peroksida s ubrzavalima (opasnost od eksplozije)
- temperaturi skladištenja
- treba nositi zaštitne naočale i zaštitnu odjeću.

Trgovački naziv peroksida korištenih u eksperimentalnom dijelu diplomskog rada su:

- DC 40
- 14 SFL
- TRIGONOX 101.

7.1.3. Aktivatori²²

Pod pojmom aktivatori razumijevaju se reakcijske tvari koje, dozirane u malim količinama, znatno povišu djelotvornost umrežavala.

Trgovački naziv aktivatora korištenih u navedenom slučaju su:

- TAC
- TRIM.

7.2. Oprema za izradu gumene tvorevine

Prilikom izrade gumene tvorevine određenih svojstava tj. sastojaka koristili smo se slijedećom opremom:

- laboratorijski dvovaljak (priprava)
- laboratorijska preša (umrežavanje).

7.2.1. Laboratorijski dvovaljak MG-O

Dvovaljak je uređaj za pripravu kaučukovih smjesa. Prilikom priprave kaučukove smjese dodaju se razni dodaci u ovom slučaju peroksidi i aktivatori. Dvovaljak se sastoji, kao što naziv kaže, od dva vodoravno, jedan iza drugoga, postavljena čelična valjka, između kojih se po volji može podešavati razmak (slika 7.1). Valjci rotiraju u suprotnim smjerovima, različitim brzinama (tarno valjanje), na taj se način osigurava intenzivnije

smično naprezanje na dvovaljku, posljedica je čega skraćeno vrijeme pripreve smjese. (Vidi poglavlje 4).

Tijekom pripreve na dvovaljku se zbivaju tri procesa:

- masticiranje kaučuka
- umješavanje kaučuka s dodacima
- predgrijavanje kaučukove smjese prije daljnje preradbe.



Slika 7.1. Laboratorijski dvovaljak²⁴

Sastavni dijelovi laboratorijskog dvovaljka:

a) stražnji valjak

- dimenzije 6" x 12"
- smjer okretanja prema naprijed
- konstantni broj okretaja ($28,8 \text{ min}^{-1}$)
- usađen u ležajeve u pomičnom dijelu kućišta te se može pomicati naprijed-nazad čime se regulira za rad potrebni razmak između njega i prednjeg valjka.

b) prednji valjak

- dimenzije 6" x 12"
- smjer okretanja prema natrag
- broj okretaja moguće je varirati između maksimalnih $28,8 \text{ min}^{-1}$ i minimalnih $14,4 \text{ min}^{-1}$, pri čemu se može odabrati željeni odnos od 0 do 2:1
- usađen u ležajeve u fiksnom dijelu kućišta.

c) ručice za podešavanje razmaka između valjaka

- privlače ili udaljavaju stražnji valjak
- posjeduju ugravirane oznake za razmak u mm
- pokreću se istovremeno.

d) zaštitna rešetka iznad valjaka

- štiti ruke radnika od mogućih ozljeda pri radu
- kratkim pomakom zaustavlja stroj.

e) pogon

- istosmjerni motor
- snaga 7,5 kW
- broj okretaja 1440 min^{-1}
- ugrađena integralna disk kočnica.

f) jedinica za temperiranje valjaka

- sadrži ulje za temperiranje i priključak za vodu za dohlađivanje
- dva električna grijača od 13 kW
- temperaturno područje od 100 do 300 °C.

7.2.2. Laboratorijska preša

Nakon priprave na dvovaljku, kaučukova se smjesa stavlja u kalup odnosno prešu gdje se oblikuje i umrežava pri temperaturi 170 °C i vremen u od 14 minuta. Preša se sastoji od stolova za prešanje koji se zagrijavaju na zadanu temperaturu. Osim toga važno je i vrijeme umreživanja koje također samo određujemo prema unaprijed definiranim podacima ili iskustveno.

Na slici 7.2 prikazana je laboratorijska preša.



Slika 7.2. Laboratorijska preša²⁵

Osnovni podaci:

- dimenzije: 320 x 320 mm
- maksimalni pritisak: 35 tona
- put klipa u cilindru: 160
- specifični pritisak: 34 Kp/cm^3
- kapacitet po ploči pri 200°C : 2,1 kW
- vrijeme zatvaranja: 16 sek
- priključak na električnu mrežu: 380 V, 50 Hz.

7.3. Oprema za ispitivanje mehaničkih svojstava kaučukove smjese

Kod ispitivanja mehaničkih svojstava kaučukove smjese dobivenih prema unaprijed zadanoj recepturi, koristili smo se slijedećim ispitnim uređajima:

- reometar
- kidalica
- tvrdomjer (Shore).

U nastavku će biti prikazani navedeni uređaji, te opis i načela rada na pojedinim uređajima.

7.3.1. Reometar

Reometar je instrument kojim se ispisuje kontinuirana krivulja umrežavanja (smični modul u ovisnosti o vremenu). Ispisane krivulje mogu služiti za direktnu usporedbu s referentnim krivuljama, te je instrument idealan za kontrolne odjele u gumarskim pogonima. Na slici 7.3 prikazan je reometar.



Slika 7.3. Reometar²⁵

Iz krivulje umreživanja je moguće očitati niz vulkanizacijskih karakteristika pojedine gumene smjese kao što su:

- minimalna viskoznost
- vrijeme predumreženja
- vrijeme umreživanja
- indeksi brzine umreživanja.

7.3.2. Kidalica

Kidalica je osnovni uređaj za ispitivanje mehaničkih svojstava materijala. Prilikom ispitivanja na kidalici dobili su se slijedeći podaci:

- rastezna čvrstoća
- prekidno istezanje.

Korištena kidalica prikazana je na slici 7.4.



Slika 7.4. Kidalica²⁶

Karakteristike instrumenta:

- maksimalna sila: 5 kN
- maksimalno istezanje: 800 %.

Kidalica je spojena sa računalom, te se rezultati mjerenja odmah po završetku ispitivanja mogu dobiti ispisani na papiru.

7.3.3. Tvrdomjer

Tvrdomjer je instrument, za određivanje tvrdoće, kako mu i samo ime kaže. Postoji nekoliko vrsta tvrdomjera, odnosno skala za tvrdoću, a najčešće se upotrebljavaju Rockwel (najviše za metale) i Schore (najviše za polimerne materijale). Rezultati mjerenja provedenih u eksperimentalnom djelu su u Schore mjernim jedinicama.

Na slici 7.5 prikazan je Schore- ov uređaj za ispitivanje tvrdoće.



Slika 7.5. Schore- ov uređaj za ispitivanje tvrdoće²⁶

7.4. Eksperiment 1

Nakon odabira ispitnih materijala i referentnih materijala, pripravilo se šest novih vrsta gume. Vrste i količine dodataka za pojedine kaučukove smjese prikazuje tablica 7.2. Kako je prikazano u tablici vidljiva je različita kombinacija dodataka (peroksida i aktivatora), u svrhu pokrivanja određenog područja.

Nakon ispitivanja referentnih svojstava, analizirat će se dobiveni rezultati, te će biti moguće odrediti odgovarajuće dodatke i njihove udjele (količine). Nakon provedbe ispitivanja, smanjen je izbor dodataka i na taj način ponovno kombiniramo sa preostalim dodacima u svrhu postizanja optimalnih svojstava.

Tablica 7.2. Vrste kaučukove smjese i količine dodataka

VRSTA SMJESE		
GUMA 1	DC 40	2.6
	TAC	0.5
GUMA 2	DC 40	2.6
	TRIM	0.65
GUMA 3	14 SFL	0.8
	TAC	0.5
GUMA 4	14 SFL	0.8
	TRIM	0.65
GUMA 5	TRIGONOX	3
	TAC	0.5
GUMA 6	TRIGONOX	3
	TRIM	0.65

Kao što se vidi u tablici 7.2 količina peroksida je:

- DC 40- 2,6 g
- 14 SFL- 0,8 g
- TRIGONOX- 3 g,

količina aktivatora:

- TAC- 0,5 g
- TRIM- 0,65 g.

7.4.1. Ispitivanje mehaničkih svojstava (rezultati)

Prilikom ispitivanja mehaničkih svojstava koristila se ranije navedena opremom. Svrha ispitivanja je dobivanje odgovarajućih mehaničkih svojstava pri različitim kombinacijama, odnosno količinama dodataka (umrežavala i aktivatora).

Napomena:

Sva ispitivanja, kao i sami uzorci (ispitna tijela), su u skladu ISO normi!

7.4.2. Rastezna čvrstoća i prekidno istezanje

Prekidna čvrstoća i prekidno istezanje su podaci dobiveni na kidalici, a dobivaju se istovremeno. U prilogu se nalaze izvještaji o ispitivanjima sa pripadajućim podacima.

Cilj nam je dobiti što veću prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje, tj. najbolja moguća mehanička svojstva i na taj način utvrditi optimalnu količinu dodataka.

Razvijamo tipičnu kabelsku izolaciju čije su referentne vrijednosti: rastezna čvrstoća ≥ 12 MPa ; prekidno istezanje ≥ 250 %. U tablici 7.3 prikazane su vrste smjesa i prosječne vrijednosti rastezne čvrstoće.

Tablica 7.3. Rastezna čvrstoća

VRSTA SMJESE			RASTEZNA ČVRSTOĆA [MPa]	ČILJANA VRIJEDNOST [MPa]
GUMA 1	DC 40	2.6	12.400	12
	TAC	0.5		
GUMA 2	DC 40	2.6	11.400	12
	TRIM	0.65		
GUMA 3	14 SFL	0.8	12.600	12
	TAC	0.5		
GUMA 4	14 SFL	0.8	13.300	12
	TRIM	0.65		
GUMA 5	TRIGONOX	3	13.600	12
	TAC	0.5		
GUMA 6	TRIGONOX	3	14.600	12
	TRIM	0.65		

Uz podatke rastezne čvrstoće, na kidalici dobivamo i podatke prekidnog istezanja. Razvijamo kabelsku izolaciju koja nam osigurava ciljanu vrijednost istezanja ≥ 250 % (ciljana vrijednost). U tablici 7.4 prikazane su prosječne vrijednosti prekidnog istezanja.

Tablica 7.4. Prekidno istezanje

VRSTA SMJESE			PREKIDNO ISTEZANJE [%]	ČILJANA VRIJEDNOST [%]
GUMA 1	DC 40	2.6	208.000	250
	TAC	0.5		
GUMA 2	DC 40	2.6	224.000	250
	TRIM	0.65		
GUMA 3	14 SFL	0.8	209.000	250
	TAC	0.5		
GUMA 4	14 SFL	0.8	204.000	250
	TRIM	0.65		
GUMA 5	TRIGONOX	3	153.000	250
	TAC	0.5		
GUMA 6	TRIGONOX	3	163.000	250
	TRIM	0.65		

7.4.3. Vrijeme predumreživanja, brzina umreživanja, viskoznost, maksimum krivulje

Vrijeme predumreživanja, brzina umreživanja te viskoznost parametri su koji se dobivaju na reometru. Tijekom ispitivanja na pomoćnom uređaju (pisaču) ispisuje se krivulja umreženja na kojoj su jasno vidljivi navedeni parametri. U tablici 7.5 prikazane su vrijednosti vremena predumreživanja.

Tablica 7.5. Vrijeme predumreživanja

VRSTA SMJESE			PREDUMREŽIVANJE [mm]
GUMA 1	DC 40	2.6	19.000
	TAC	0.5	
GUMA 2	DC 40	2.6	16.500
	TRIM	0.65	
GUMA 3	14 SFL	0.8	21.500
	TAC	0.5	
GUMA 4	14 SFL	0.8	20.900
	TRIM	0.65	
GUMA 5	TRIGONOX	3	21.000
	TAC	0.5	
GUMA 6	TRIGONOX	3	19.000
	TRIM	0.65	

Vrijeme predumreživanja izraženo je u milimetrima, a očitava se sa krivulje umreživanja od minimalne vrijednosti do 10 % umreženja (dogovoreno).

Brzina umreživanja treba biti što veća, odnosno umreživanje treba teći što brže. U tablici 7.6 prikazani su rezultati brzine umreživanja mjereni nagibom krivulje umreživanja i zraženi su u stupnjevima.

Tablica 7.6. Brzina umreživanja

VRSTA SMJESE			BRZINA UMREŽIVANJA [s]
GUMA 1	DC 40	2.6	40.000
	TAC	0.5	
GUMA 2	DC 40	2.6	34.000
	TRIM	0.65	
GUMA 3	14 SFL	0.8	30.000
	TAC	0.5	
GUMA 4	14 SFL	0.8	26.000
	TRIM	0.65	
GUMA 5	TRIGONOX	3	42.000
	TAC	0.5	
GUMA 6	TRIGONOX	3	35.000
	TRIM	0.65	

Kod viskoznosti nam pad krivulje znači i nižu viskoznost, tj. veći broj lošija svojstva. Viskoznost je minimum krivulje, a određuje se u milimetrima. Na slici 7.7 prikazane su vrijednosti viskoznosti gumenih tvorevina.

Tablica 7.7. Viskoznost

VRSTA SMJESE			VISKOZNOST [mm]
GUMA 1	DC 40	2.6	19.000
	TAC	0.5	
GUMA 2	DC 40	2.6	21.000
	TRIM	0.65	
GUMA 3	14 SFL	0.8	17.000
	TAC	0.5	
GUMA 4	14 SFL	0.8	16.000
	TRIM	0.65	
GUMA 5	TRIGONOX	3	16.000
	TAC	0.5	
GUMA 6	TRIGONOX	3	18.000
	TRIM	0.65	

Maksimum krivulje također je važan za svojstva gumene tvorevine. Što je maksimum krivulje veći imamo bolja svojstva (npr. veću čvrstoću). Valja napomenuti da ne postoji direktna povezanost niti matematička relacija koja bi povezala maksimum krivulje i mehanička svojstva gumene tvorevine. Može se logički povezati dva fenomena i

ustvrditi da su na neki način upravo proporcionalni. Maksimum krivulje prikazan je na slici 7.8 i izražen je u milimetrima.

Tablica 7.8. Maksimum krivulje

VRSTA SMJESE			MAKSIMUM KRIVULJE [mm]
GUMA 1	DC 40	2.6	93.000
	TAC	0.5	
GUMA 2	DC 40	2.6	85.000
	TRIM	0.65	
GUMA 3	14 SFL	0.8	89.000
	TAC	0.5	
GUMA 4	14 SFL	0.8	88.000
	TRIM	0.65	
GUMA 5	TRIGONOX	3	117.000
	TAC	0.5	
GUMA 6	TRIGONOX	3	111.000
	TRIM	0.65	

7.4.4. Tvrdća

Tvrdća je također važan parametar koji pripada mehaničkim svojstvima, a njene vrijednosti dobili smo na tvrdomjeru. Razvijamo karakterističnu kabelsku izolaciju koja ima ciljanu vrijednost ≥ 66 ShA. Na slici 7.9 prikazani su dobiveni rezultati tvrdoće pojedinih gumenih tvorevina.

Tablica 7.9. Tvrdća

VRSTA SMJESE			TVRDOĆA [ShA]	CILJANA VRIJEDNOST [ShA]
GUMA 1	DC 40	2.6	64.000	66
	TAC	0.5		
GUMA 2	DC 40	2.6	66.000	66
	TRIM	0.65		
GUMA 3	14 SFL	0.8	66.000	66
	TAC	0.5		
GUMA 4	14 SFL	0.8	65.000	66
	TRIM	0.65		
GUMA 5	TRIGONOX	3	66.000	66
	TAC	0.5		
GUMA 6	TRIGONOX	3	69.000	66
	TRIM	0.65		

7.5. Analiza rezultata

Analiza rezultata rađena je prema važnosti parametara. Važnost parametara odabrana je iskustveno.

7.5.1. Vrijeme predumreživanja

Kod vremena predumreživanja prema dobivenim rezultatima dobivena je slijedeća klasifikacija dodataka od najboljeg prema lošijem:

a) Peroksidi:

1. 14 SFL
2. Trigonox
3. DC 40.

b) Aktivatori:

1. TAC
2. TRIM.

7.5.2. Rastezna čvrstoća

Klasifikacija dodataka:

a) peroksidi:

1. Trigonox
2. 14 SFL.

Aktivatori nemaju značajan utjecaj.

7.5.3. Prekidno istezanje

Klasifikacija dodataka:

a) peroksidi:

1. DC 40, 14 SFL
2. Trigonox.

Aktivatori nemaju značajan utjecaj.

7.5.4. Brzina umreživanja

Klasifikacija dodataka:

- a) peroksidi:
 - 1. DC 40, Trigonox
 - 2. 14 SFL.
- b) aktivatori:
 - 1. TAC
 - 2. TRIM.

7.5.5. Viskoznost

Klasifikacija dodataka:

- a) peroksidi:
 - 1. 14 SFL, Trigonox
 - 2. DC 40.

Aktivatori nemaju značajan utjecaj.

7.5.6. Tvrdća

Klasifikacija dodataka:

- a) peroksidi:
 - 1. 14 SFL
 - 2. DC 40
 - 3. Trigonox.

Aktivatori nemaju značajan utjecaj.

7.5.7. Maksimum krivulje

Klasifikacija dodataka:

- a) peroksidi:
 - 1. Trigonox
 - 2. 14 SFL, DC 40.

b) aktivatori:

1. TAC
2. TRIM.

ZAKLJUČAK:

Prema navedenoj analizi možemo zaključiti da su Trigonox i 14 SFL približno jednaki, te da je TAC nešto bolji od TRIM-a. Stoga preporuča se optimirati sa 14 SFL-om, Trigonox-om i TAC-om. Eliminirani su DC 40 i TRIM.

7.6. Eksperiment 2

Kao što smo naveli u zaključku, eksperiment 2 biti će sa slijedećom kombinacijom dodataka:

a) peroksidi:

1. 14 SFL
2. Trigonox.

b) aktivator:

1. TAC.

Eksperimentom 2, obuhvatili smo više različitih kombinacija doziranja kako bi dobili svojstva što je moguće bliža ciljanim.

Prva kombinacija bila sa 14 SFL i TAC-om, kako prikazuje tablica 7.10.

Tablica 7.10. Količine dodataka 14 SFL- a i TAC-a

VRSTA SMJESE		
GUMA 1A	14 SFL	0.6
	TAC	0.4
GUMA 2A	14 SFL	0.8
	TAC	0.4
GUMA 3A	14 SFL	1
	TAC	0.4
GUMA 4A	14 SFL	0.6
	TAC	0.5
GUMA 5A	14 SFL	0.8
	TAC	0.5
GUMA 6A	14 SFL	1
	TAC	0.5
GUMA 7A	14 SFL	0.6
	TAC	0.6
GUMA 8A	14 SFL	0.8
	TAC	0.6
GUMA 9A	14 SFL	1
	TAC	0.6

Rezultati provedenih ispitivanja prikazani su u tablici 7.11.

Tablica 7.11. Rezultati ispitivanja 14 SFL i TAC

VRSTA MJEŠAVINE			PREDUMREŽIVANJE [mm]	RASTEZNA ČRSTOĆA [MPa]	PREKIDNO ISTEZANJE [%]	BRZINA UMREŽIVANJA [°]	VISKOZNOST [mm]	TVRDOĆA [ShA]	MAKSIMUM KRIVULJE [mm]
GUMA 1A	14 SFL	0,6	31,00	12,50	250,00	21,00	16,00	63,00	71,00
	TAC	0,4							
GUMA 2A	14 SFL	0,8	34,00	13,00	225,00	27,00	18,00	65,00	85,00
	TAC	0,4							
GUMA 3A	14 SFL	1	27,00	13,60	200,00	36,00	18,00	66,00	102,00
	TAC	0,4							
GUMA 4A	14 SFL	0,6	32,00	12,40	239,00	23,00	18,00	63,00	76,00
	TAC	0,5							
GUMA 5A	14 SFL	0,8	21,50	12,60	209,00	30,00	17,00	66,00	89,00
	TAC	0,5							
GUMA 6A	14 SFL	1	30,00	13,40	209,00	33,00	18,00	66,00	97,00
	TAC	0,5							
GUMA 7A	14 SFL	0,6	34,00	13,00	227,00	27,00	18,00	66,00	83,00
	TAC	0,6							
GUMA 8A	14 SFL	0,8	30,00	13,00	207,00	32,00	18,00	66,00	95,00
	TAC	0,6							
GUMA 9A	14 SFL	1	30,50	13,80	173,00	37,00	19,00	66,00	119,00
	TAC	0,6							

Druga kombinacija je sa Trigonox-om kao peroksidom i TAC-om kao aktivatorom. Količine dodataka prikazuje tablica 7.12.

Tablica 7.12. Količine dodataka Trigonx-a i TAC-a.

VRSTA SMJESE		
GUMA 1B	Trigonox	2.6
	TAC	0.4
GUMA 2B	Trigonox	3
	TAC	0.4
GUMA 3B	Trigonox	3.4
	TAC	0.4
GUMA 4B	Trigonox	2.6
	TAC	0.5
GUMA 5B	Trigonox	3
	TAC	0.5
GUMA 6B	Trigonox	3.4
	TAC	0.5
GUMA 7B	Trigonox	2.6
	TAC	0.6
GUMA 8B	Trigonox	3
	TAC	0.6
GUMA 9B	Trigonox	3.4
	TAC	0.6

Prilikom ispitivanja navedenih gumenih tvorevina dobili smo rezultate koje prikazuje tablica 7.13 na slijedećoj stranici.

Tablica 7.13. Rezultati ispitivanja Trigonox i TAC

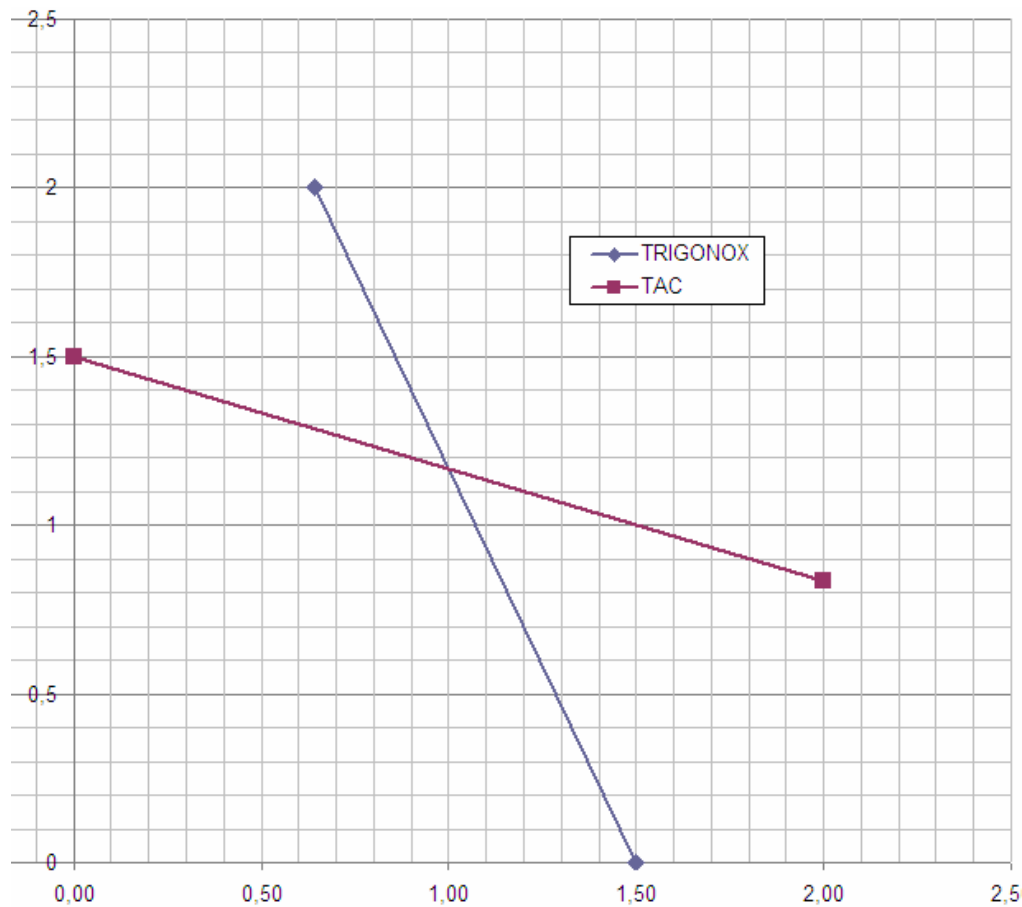
VRSTA MJEŠAVINE			VRIJEME PREDUMREŽIVANJA [mm]	RASTEZNA ČRSTOĆA [MPa]	PREKIDNO ISTEZANJE [%]	BRZINA UMREŽIVANJA [°]	VISKOZNOST [mm]	TVRDOĆA [ShA]	MAKSIMUM KRIVULJE [mm]
GUMA 1B	Trigonox	2,6	28,00	14,60	184,00	38,00	18,00	65,00	108,00
	TAC	0,4							
GUMA 2B	Trigonox	3	27,50	14,30	153,00	39,00	18,00	66,00	113,00
	TAC	0,4							
GUMA 3B	Trigonox	3,4	27,50	14,50	169,00	39,00	18,00	66,00	114,00
	TAC	0,4							
GUMA 4B	Trigonox	2,6	25,00	14,00	171,00	36,00	18,00	66,00	110,00
	TAC	0,5							
GUMA 5B	Trigonox	3	21,00	13,60	153,00	42,00	16,00	66,00	117,00
	TAC	0,5							
GUMA 6B	Trigonox	3,4	25,00	14,20	153,00	42,00	18,00	66,00	121,00
	TAC	0,5							
GUMA 7B	Trigonox	2,6	25,00	14,40	166,00	39,00	18,00	66,00	111,00
	TAC	0,6							
GUMA 8B	Trigonox	3	24,00	14,00	165,00	42,00	20,00	66,00	116,00
	TAC	0,6							
GUMA 9B	Trigonox	3,4	30,00	14,60	143,00	45,00	22,00	68,00	122,00
	TAC	0,6							

7.7. Analiza rezultata

Analizom rezultata obuhvatili smo po dvije vrste mješavine (A i B) koje daju najbolje rezultate i nakon toga, odabirom jedne iz svake grupe provodimo daljnja ispitivanja koja bi trebala dati najbolju kombinaciju dodataka za svojstva mješavina.

7.7.1. Vrijeme preumreživanja

Analizu rezultata za vremena predumreživanja dobili smo pomoću Newton-ove progresivne metode²⁷. Newton-ova progresivna metoda bazira se na zadanoj funkciji koja nam na grafu predstavlja pravce. Sjecište pravaca predstavlja optimalnu količinu svojstava (dodataka). Na slici 7.6 prikazan je dijagram iz kojega se može očitati optimalna količina dodataka za predumreženje, za Trigonox i TAC.



Slika 7.6. Optimalne količine dodataka, Trigonox i TAC

Optimalne količine su:

- Trigonox: 0,80
- TAC: 0,52.

Kao što smo dobili optimalnu količinu dodataka za Trigonox i TAC, na isti način dobit ćemo i za 14 SFL i TAC. Na slici 7.7 prikazana je optimalna količina dodataka za 14 SFL i TAC.



Slika 7.7. Optimalne količine dodataka, 14 SFL i TAC

Optimalne količine su:

- 14 SFL: 0,79
- TAC: 0,45.

Provedbom Newton-ovog plana pokusa dobili smo dvije mješavine koje trebaju biti ispitane i ponovnom analizom dobili bismo gumenu tvorevinu koja odgovara zadanim

uvjetima vremena predumreženja. No, zbog nedostatka vremena pokus 3 nećemo raditi.

7.7.2. Rastezna čvrstoća

Provedbom ispitivanja za prekidnu čvrstoću dobili rezultate prikazane u tablicama 7.11 i 7.13 analizom navedenih rezultata najbolje rezultate daju mješavine:

- G9 A
- G3 A
- G9 B
- G1 B.

7.7.3. Prekidno istezanje

Analizom rezultata za prekidno istezanje najbolje mješavine su:

- G1 A
- G4 A
- G1 B
- G4 B.

7.7.4. Brzina umreženja

Analizom rezultata najbolje mješavine su:

- G9 A
- G3 A
- G9 B
- G6 B.

7.7.5. Viskoznost

Analizom rezultata najbolje mješavine su:

- G1 A
- G5 A
- G5 B
- G3 B.

7.7.6. Tvrdoća

Analizom rezultata najbolje mješavine su:

- G9 A
- G3 A
- G9 B.

7.7.7. Maksimum krivulje

Analizom rezultata najbolje mješavine su:

- G9 A
- G3 A
- G9 B.

ZAKLJUČAK:

Analizom rezultata dolazimo do zaključka da nam smjese G9A i G9B daju najbolja svojstva. Nakon odabira slijedi eksperiment 3, koji bi se sastojao od optimiranja recepture koja daje tražena svojstva. Eksperiment 3 je priprava određene smjese prema Newtonu i njeno ispitivanje daje "najbolje rezultate".

Zbog nedostatka vremena eksperiment 3 neće se raditi.

8. ZAKLJUČAK

Gumene tvorevine, bilo kao sirovina ili konačni proizvod, jedan su od najraširenijih materijala današnjice. Njihova upotreba u svakodnevnom životu ljudi uvelike olakšava život zbog svojih iznimnih svojstava, te se koristi u medicini strojarstvu, zrakoplovstvu, građevinarstvu i sl.

Zbog velike upotrebe, kao što je navedeno, neprestano se radi na optimiranju svojstava, odnosno dodataka kaučukovoj smjesi u svrhu postizanja boljih mehaničkih, kemijskih, toplinskih i drugih svojstava. Tako ispitivanje svojstava gumenih tvorevina je temelj, na kojem se određuju i optimiraju potrebna svojstva. U današnjem svijetu ispitivanja oprema je dosegla vrhunac, a kao jedan od primjera jest, ispitivanje starenja, te utjecaj na zdravlje čovjeka koje je stavljeno na prvo mjesto koje mu i pripada. Iako su neke metode ispitivanja poznate dugi niz godina, rezultati nisu bili toliko pouzdani ili je njihova obrada bila teška i dugotrajna.

Pri provedbi pokusa optimiranja i ispitivanja svojstava ispitivali smo svojstva važna u kabelskoj industriji, tj. izolaciju kabela. Ispitana svojstva su slijedeća:

- vrijeme predumreživanja
- rastezna čvrstoća
- prekidno istezanje
- viskoznost
- brzina umreživanja
- tvrdoća
- maksimum krivulje.

Nakon provedbe ispitivanja dobili smo optimalnu količinu dodataka za željena svojstva kabelske izolacije.

Zbog nedostatka vremena, provedba pokusa djelomično je bazirana na Newton- ovoj progresivnoj metodi, te se preporuča više pažnje usmjeriti upravo tu, u smislu izrade programa koji bi obradio dobivene rezultate i izbacio optimalnu količinu dodataka za željene vrijednosti. Time bi se znatno smanjilo vrijeme potrebno za odlučivanje, a rezultat bi bio odgovarajući postavljenim zahtjevima.

9. LITERATURA

1. N. N.: Automarket , http://www.automarket.co.yu/mozaik/guma_1.asp, 11. 09. 2008.
2. N. N.: Colombo, <http://astuteobservations.files.wordpress.com/2008/05/225px-colomb2.jpeg?w=225&h=277>, 11. 09. 2008.
3. N. N.: Charles Marie de La Condamine, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/36/Charles_Marie_de_La_Condamine_1701-1774.jpg, 11. 09. 2008.
4. N. N.: Charles Goodyear, http://content.answers.com/main/content/wp/en-commons/thumb/a/a9/250px-Charles_Goodyear.png, 11. 09. 2008.
5. N. N.: Michelin, http://images.google.hr/imgres?imgurl=http://z.hubpages.com/u/172173_f260.jpg&imgrefurl=http://hubpages.com/hub/, 11. 09. 2008.
6. N. N.: Dunlop, http://www.wired.com/images/article/full/2007/12/dunlop_250x.jpg, 11. 09. 2008.
7. N. N.: Proizvodnja kaučuka, <http://www.fsb.hr/polimeri/index.php?str=7>, 15. 09. 2008.
8. N. N.: HGK, <http://www.hgk.hr/statistika>, 15. 09.2008.
9. N. N.: Zanimljivosti, <http://www.eni-news.com/Eni-news/images/stories/zanimljivosti/gume01.jpg>, 23. 09. 2008.
10. Šercer, M.: Proizvodnja gumenih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 1999.
11. DIN- norma 53501.
12. ISO- norma 1629.
13. N. N.: Indian exporters, http://dir.indiamart.com/indianexporters/m_rubmc.html, 30. 09. 2008.
14. N. N.: Hydraulics machine, <http://www.jkautomationindia.com/hydraulics-machine.html>, 02. 10. 2008.
15. N. N.: Rubber machines, <http://www.desma-usa.com/machines/>, 05. 10. 2008.
16. N. N.: Material Selection Guide, <http://www.atperpg.com/rubber-molding.html>, 15. 10. 2008.
17. N. N.: Rubber products, <http://www.hfrubber.com/en/products.asp?ClassID=32>, 17. 10. 2008.

18. N. N.: Rubber processing machines, <http://www.hydraulicsindia.com/rubber-processing-machines.html#deep>, 17. 10. 2008.
19. N. N.: Products, <http://www.techmach.com/images/vacufront.gif>, 20. 10. 2008.
20. N. N.: Mixing mill for rubber, <http://www.qdyuzhen.com/en/product.html>, 21. 10. 2008.
21. N. N.: Telford- Smith, <http://www.ferret.com.au/odin/images/184333/TELFORD-SMITH-Extruders-Complete-Extrusion-Lines-for-Plastics-Rubber-184333.jpg>, 23. 10. 2008.
22. Čatić, I.: Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.
23. DIN- norma 8588.
24. N. N.: Hyperelastic, <http://axelproducts.com/pages/Hyperelastic.html>, 23. 10. 2008.
25. N.N.: Rubber, <http://news.thomasnet.com/images/large/487/487869.jpg>, 25. 10. 2008.
26. N. N.: Reometar, <http://www.trcpro.co.yu/Serbian/Reometri.htm>, 25. 10. 2008.
27. N. N.: Newton, <http://www.grad.hr/nastava/matematika/mat3/node137.html>, 30. 10. 2008.

10. PRILOZI

U prilogima se nalazi:

- krivulje umreživanja
- izvještaji ispitivanja na kidalici.